#### COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

Publication number: JP2002275642
Publication date: 2002-09-25

Inventor:

YAMAMOTO MASATO; HARUTA YASUHIKO; AKUI

JUN; ISOZAKI OSAMU

Applicant:

KANSAI PAINT CO LTD

Classification:

- international:

805D1/36; 805D7/14; 832B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/07; C23C22/36; C23C28/00; C09D185/00; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/05; C23C28/00; C09D185/00; (IPC1-7): C23C22/07; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08;

BUSU7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/36; C23C28/00

- European:

Application number: JP20010074919 20010315
Priority number(s): JP20010074919 20010315

Report a data error here

#### Abstract of JP2002275642

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a coated steel sheet which is subjected to rust preventive treatment with a chrome-free substrate treating agent to take place of chromic acid treatment and phosphate treatment and has excellent corrosion resistance. SOLUTION: This coated steel sheet having the excellent corrosion resistance is obtained by forming a film consisting of the substrate treating agent containing (A) an aqueous liquid containing at least one kind of a titanium compound selected from a hydrolyzable titanium compound, a low condensate of the hydrolyzable titanium compound, titanium hydroxide and a low condensate of the titanium hydroxide (B) at least one kind of a compound selected from a phosphoric acid-base compound, metal hydrofluoric acid and a metallic hydrofluorate and (C) an aqueous organic high-molecular compound stable at a pH <=7 on the surface of a substrate metallic material and forming a finish coating film through or without through a primer coating film on the surface treated film.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[物件名]

刊行物3

(添付書類)

刊行物 3

(19)日本國特許庁(JP)

(10) 公開特許公報(A)

(11)特許出數公男委号 特別2002-275642

(P2002-275842A)

(42)公開日 李成14年8月25日(3002.9.25)

1,000 TW OOD 17	A 100 T 10	~ ~ >xxxxxx x x x x x x x x x x x x x x
	Ť	~?3~;*(参考)
22/07		40075
1/36	Z	4F100
7/18	1	41038
15/08	G	4K028
6/00	Z,	4K044
<b>は漢の数14 01</b>	L (全16 系)	<b>多純</b> 芸芸婦会
000001409 88886443	小株式会社	
	市神殿町33番1	<b>羟</b>
e uluk <b>X</b> .k		•
		日17番1号 関
	株式会社内	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	š	
李森川東平	塚市家八寨 4丁	目17套1号 <b>网</b>
密ペイント	探式会社内	
曾 解外井 獨		
神森川原平	<b>经出家八条4</b> 了	目17答1号 翼
選べイント	条式会批的	
		神会川原平室市東八番4T 西ペイント株式会社内

#### (54) (発明の名称) 耐食性に強れた微性顕著

#### (57) [要約]

[38題] クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロム フリーの下地処理剤による防錆処理を施した耐食性に優 れた物差額板を提供すること。

【解決手段】下地金属対料の表面に、(A)加水分解性 チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸 化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なく とも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて 得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、 金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少な くとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水 性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処 理測による皮膜が形成され、該表面処理皮膜上に下端り 堂膜を介して又は介さずに上塗り塗腰が形成されてなる 報食性に優れた塗装網板。

特別2002-275642

#### 【特許額求の範囲】

下地会属材料の表面に、(A)加水分解 【請求項1】 性子タン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水 酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少な くとも!強のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させ て得られるチタンを含む水性液。(B)リン酸系化合 物、会議特化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる 少なくとも1種の化合物、及び(C) PH7以下で安定 在水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下 地処理制による皮膜が形成され、該下地処理支護上に下 強り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されて なる耐食性に優れた堂塾顕板。

【諸文項2】 水性液(A)が、酸化チタンゾルの存在 下で、加水分解性チダン化合物及び/又は加水分解性デ タン化合物低縮合物と過酸化水素水とを反応させて得ら れるチタンを含む水性液(A-1)であることを特徴と する請求項!に記載の監装顕板。

【競求項3】 水佐波(A)が、過酸化水素水中にチタ ン化合物を添加して製造されたものであることを特徴と する請求項1又は2に記載の塗装鋼板。

【請求項4】 加水分解性チタン化合物が、加水分解し て水酸基になる基を含有するチタンモノマーであること を特徴とする諸求項1万至3のいずれか1項に記載の強 装置接。

【請求項5】 加水分解性チタン化合物低縮合物が、加 水分解して水酸基になる基を含有するテタンモノマーの 低縮合物であることを特徴とする語求項1万至3のいず れか1項に記載の塗装顕板。

【請求項6】 加水分解性チタン化合物が、一般式T 1 ~5のアルキル基を示す)であることを特徴とする請求 項1万至4のいずれか1項に配載の建装鋼板。

【請求項7】 上記低縮合物が、箱合度2~30である ことを特徴とする請求項1、2又は5年記載の塗装鋼

【論求項8】 チタン化合物と過酸化水業水との混合割 合が、デタン化合物10重量部に対して過酸化水薬が 0、1~100重量部であることを特徴とする請求項1 乃至3のいずれか」項に記載の塗装銀板。

【請求項9】 (化合物(B)が、リン酸、メタリン酸。 縮合リン盤、縮合メタリン酸。リン酸塩、メタリン酸 塩、総合リン酸塩、総合メタリン酸塩、ジルコニウム弗 【化水素酸』デタン素化水素酸、珪素化水素酸、ジルコニ ウム弗化塩、チタン弗化塩、珪弗化塩から選ばれる少な くとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に 記載の登装顕敬。

【請求項101 化合物(B)の配合割合が、デタンを 含む水性液 (A) の間形分100重量部に対して1~4 00重義部であることを特徴とする諸求項1又は9に記 質の強致顕板。

【請求項 1 1】 水性有機高分子化合物 (C) が、エポ キシ系樹脂、フェノール系樹脂、フクリル系樹脂、ウレ タン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアルキ レングリコール系樹脂、オレフィンーカルボン酸系樹脂 の少なくとも 1 種の樹脂から選ばれる水性有機高分子化 合物であることを特徴とする請求項目に記載の塗装鋼

【請求項12】 水性有機高分子化合物(C)の配合割 合が、チタンを含む水性液(A)の顕形分100異量部 10 に対して10~2,000変量器であることを特徴とす る請求項1又は11に記載の塗装鋼板。

【菠求項13】 下地処理対が、PH1-7の水性液で あることを特徴とする請求項1万至12のいずれか1項 に記載の塗装鋼板。

【蓋求項14】 下地金属材料の表面に、(A) 加水分 解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物。 水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少 なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応さ せて得られるチタンを含む水性液、(8)リン酸系化合 20 物、金属病化水素酸及び金属溶化水素酸塩から選ばれる 少なくとも 1種の化合物。及び(C) PH7以下で安定 な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下 地位理別を乾燥器厚が0.001~10μmとなるよう に塗布、乾燥させた後、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜 を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成させる耐食性に 優れた塗装顕板の製造方法。

[発明の詳細な説明]

[0001]

【発明の属する技術分野】 クロム酸処理、リン酸塩処 (OR)。(式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1 30 選に代わるクロムフリーの下地処理判による防器処理を 落した、耐食性に優れた像接觸板に関する。

[00002]

【従来の技術及びその課題】従来、冷延顕板、亜鉛系め っき顕板、アルミニウム顕板等の金属基本への表面処理 として、クロム酸塩処理及びリン酸亜鉛処理が一般に行 われているが、クロムの毒性が問題になっている。クロ 上被塩処理は、処理工程でのクロム酸塩とユームの揮散 の問題、排水処理設備に多大の費用を要すること、さら には化成処理被膜からのクロム酸の溶出による問題など がある。また6個グロム化合物は、IARC(Internat ional Agency for Researchon Cancer Review) を例め として多くの公的機関が人体に対する発展性物質に指定 しており極めて有害な物質である。

【0003】またリン酸亜鉛処理では、リン酸亜鉛処理 後、通常、クロム酸によるリンス処理を行うためクロム 処理の問題があるとともに、リン酸亜鉛処理剤中の反応 促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの 金属イオンの溶出によるスラッジ処理の問題がある。

【0004】クロ人験塩処理やリン酸亜鉛処理以外の処 50 理方法としては、(1) 重壊酸アルミニウムを含有する

特開2002-275642

変異板が提供される。 [0011]

【発明の実施の形態】本発明の強装鋼板は、下地金属材 料の表面に、クロム酸処理又はリン酸塩処理の代わり に、特定の下地処理剤による下地処理皮膜を形成すると ころに特徴があり、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介 して又は介さずに上塗り塗膜を形成することで耐食性に 優れた塗装鋼板を得ることができる。

ĝ.

[0012]まず、上記下地処理制について説明する。 [00:3] 下地処理例

本発明に用いられる下地処理制は、チタンを含む水性液 (A)、リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属発化 水素醸造から選ばれる少なくとも (種の化合物 (B) 及 び水性有機高分子化合物(C)を含有するものである。 【0014】 <u>チタンを含む水性液(A)</u>

下地処理制で使用されるチタンを含む水性液(A)は、 加水分解性チタン化合物。加水分解性チタン化合物低縮 合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ば れる少なくとも「種のチタン化合物と過酸化水業水とを 反応させて得られるチタンを含む水性液である。酸水性 液としては、上記したものであれば特に制限なしに従来 から公知のものを適宜選択して使用することができる。 【0015】上記した加水分解性チタン化合物は、チタ ンに直接結合する加水分解性基を育するチタン化合物で あって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水 酸化チタンを生成するものである。また、加水分解性チ タン化合物において、デタンに結合する基の全てが加水 分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解され た水酸釜であってもどちらでも構わない。

[00]6]加水分解性基としては、上記した様に水分 と反応することにより水酸化チタンを生成するものであ れば特に制魔されないが、例えば、低級アルコキシル基 やチタンと塩を形成する基(例えば、ハロゲン原子(塩 素等)、水素原子、硫酸イオン等)が挙げられる。

[0017] 加水分解性基として低級アルコキシル基を 含有する加水分解性チタン化合物としては、特に一般式 T! (OR)、(式中、Rは関一もしくは異なって炭素 数1~5のアルキル基を示す)のテトラアルコキシチタ ンが好ましい。炭素数1~5のアルキル基としては、例 えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、150-ブ ロビル基、nープチル基、iso-プチル基。sec-ブ テル基、Lert-プチル基等が挙げられる。

【0018】また、加水分解性基としてテタンと塩を形 成する基を有する加水分解性チタン化合物としては、塩 化チタン、硫酸チタン等が代表的なものとして挙げられ

【0019】加水分解性チタン化合物低縮合物は、上記 した加水分解性チタン化合物同士の世報合物である。該 低縮合物は、チタンに結合する基の全てが加水分解性基

水浴液で処理した後、150~550℃の温度で加熱す る表面処理方法(特公昭53-28857号公報参照)、(2) タンニン酸を含有する水溶液で処理する方法(特別昭51 -71233号公司参照)などが提案され、また、(3)亜硝 酸ナトリウム、硼酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族 カルボン酸、界面活性剤等による処理方法もしくはこれ **らを組合せた処理方法が行われている。** 

[0005] しかしながら、(1)の方法は、この上に 並料を塗装する場合、塗料の密着性が十分でなく、ま た、(2)の方法は、弱食性が劣り、(3)の方法は、10 いずれも高温多温の雰囲気に暴露された場合の耐食性が 劣るという問題がある。

[0006]また、爆摩数μm以下の薄度の被膜を有す る亜鉛系鋼板として、特開昭58-224174 号公報、特開昭 50-50(79号公報、特別昭50-50180号公報などには、亜鉛 系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被膜を形成 し、さらにこの上に最上層として有機複合シリケート被 層を形成した防鋼鋼板が知られており、このものは、加 工性及び耐食性に優れた性能を有する。しかしながら、 この防鉛鋼板はクロメート被漢を有するため、前記した 20 と間様にクロメートイオンによる安全衛生面の問題があ った。また、この前錯顕板からクロメート被膜を除いた 鋼板では、いまだ耐食性が十分ではない。

【0007】また、リン酸塩処理は皮膜形成に関与しな かったリン酸化合物がスラッジとして沈毅し、このスラ ッジを産業廃棄物として処理する必要があり、環境対策 および産業処理コスト等の問題がある。

【0008】本発明の目的は、クロム酸処理、リン酸塩 処理に代わるクロムブリーの下地処理剤による防灘処理 を施した、耐食性に優れた塗装鋼板を提供することであ 30 õ.

#### [0009]

[課題を解決するための手段] 本発明者らは、金属用防 錯別として、特定のチタンを含む水性液、リン酸系化合 物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる 少なくとも1種の化合物、及び水性有機高分子化合物を 配合してなる下地処理制を用いてなる重要関級が上記目 的を達成するものであることを見出し、本発明を完成す るに至った。

[0010]かくして本発明によれば、 下地金属材料 40 の差面に、(A)加水分解性チタン化合物。加水分解性 チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン 低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と 過酸化水業水とを反応させて得られるチタンを含む水性 液、(8)リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属邦 化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び (C) PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有 することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成さ れ、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さず に上塗り塗履が形成されたものである耐食性に優れた塗 50 であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基

であってもどちらでも構わない。

【0020】また、塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液 とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応に より得られるオルトチタン酸(水酸化チタンゲル)も低 総合物として使用できる。

5

【0021】上記した加水分解性テタン化合物低縮合物 又は水酸化チタン低縮合物における縮合度は、2~30 の化合物が使用可能で、特に縮合度2~10の範囲内の ものを使用することが好ましい水柱液(A)としては、 とにより得られるチタンを含む水性液であれば、従来か ら公知のものを特に制限なしに使用することができる。 異体的には下記のものを挙げることができる。

【〇〇22】〇合水酸化チタンのゲルあるいはゾルに通 酸化水素水を添加して得られるチタニルイオン過酸化水 素錯体あるいはチタン酸(ベルオキソチタン水和物)水 溶液(特別図63-35419号及び特別平1-224220号公報參 題) 。

[0023] ②塩化チタンや硫酸チタン水溶液と塩基性 溶液から製造した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を作 用させ、合成することで得られるチタニア悪形成用液体 《特開平9-71418号及び特開平10-67516号公報参照》。

【0024】また、上記したチタニア腰形成用液体にお いて、チタンと塩を形成する基を有する塩化チタンや硫 酸チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ 浴液とを反応させることによりオルトチタン酸と呼ばれ る水酸化チタンゲルを沈澱させる。次いで水を用いたデ カンテーションによって水酸化チタンゲルを分離し、良 く水洗し、さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水 薬を分解除去することにより、黄色透明粘性液体を得る 30 ことができる。

[0025] 上記、沈殿した該オルトチタン難はOH同 志の革命や水素結合によって高分子化したゲル状態にあ り、このままではチタンを含む水性液としては使用でき ない。このゲルに過酸化水素水を添加するとOHの一部 が過酸化状態になりベルオキソチタン酸イオンとして搭 解、あるいは、高分子類が低分子に分断された一種のソ ル状態になり、余分な透验化水素は水と酸素になって分 解し、無機踐形成用のチタンを含む水性液として使用で きるようになる。

【0026】このゾルはチタン原子以外に敷案原子と水 素原子しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタ ンに変化する場合、水と酸素しか発生しないため、ゾル ゲル法や研究協等の熱分解に必要な炭素成分やハロゲン 成分の除去が必要でなく、従来より低温でも比較的密度 の高い結晶性の酸化チタン膜を作成することができる。

[0027] ②塩化チタンや硫酸チタンの無機チタン化 合物水溶液に過酸化水薬を加えてベルオキソチタン水和 物を形成させ、これに塩基性物質を添加して得られた溶 ·被を放置もしくは加熱することによってベルオキソテタ 50 酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造さ

ン水和物重合体の沈殿物を形成させた後、少なくともチ タン含有原料溶液に由来する水以外の溶解成分を除去 し、さらに過酸化水素を作用させて得られるテタン酸化 物形成用溶液(特爾2000-247638号及び特開2000-247639 是小翻卷器)。

【0028】本発明で使用する水性液(A)は、上記公 知の方法で得られるチタンを含む水性液を用いることが できるが、さらに、過酸化水素水中にテタン化合物を添 加して製造する方法により得られるチタンを含む水性液 上記したテタン化合物と過酸化水素水とを反応させるこ 10 を用いることができる。数テタン化合物としては、前記 一般式Ti (OR)、(式中、Rは同一もしくは異なっ て炭素数1~5のアルキル基を示す)で表される加水分 解して水酸基になる基を含有する加水分解性チタン化合 物やその加水分解性チタン化合物低縮合物を使用するこ とが好ましい。

【0029】加水分解性チタン化合物及び/又はその低 縮合物(以下、これらのものを単に「加水分解性チタン 化合物 a」と略す)と過酸化水素水との混合割合は、加 水分解性チタン化合物 a 10重量部に対して過酸化水素 数算で0.1~100重量部、特に1~20重量部の範 囲内が好ましい。過酸化水素強厚で0、1 繁量部未満に なるとキレート形成が十分でなく白橋沈暖してしまう。 一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残 存し易く許蔵中に危険な活性酸素を放出するので好まし

【0030】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定 されないが3~30賞登場の範囲内であることが取り扱 いやすさ、弦装作業性に関係する生成級の関形分の点で

【0031】また、加水分解性チタン化合物 aを用いて なる水性液(A)は、加水分解性チタン化合物 a を透離 化水業水と反応温度1~70℃の範囲内で10分~20 時間反応させることにより製造できる。

【0032】加水分解性チタン化合物 a を用いてなる水 性液(A)は、加水分解性チタン化合物 a と過酸化水素 水とを反応させることにより、加水分解性チタン化合物 が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成 し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合 物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過 酸化水素による配位が同時近くに起こることにより得ら れたものであり、室風域で安定性が極めて高く長期の保 存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いら れる水酸化チタンゲルはTI-O-Ti結合により部分的 に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応さ せた物とは組成、安定性に関し本質的に異なる。

【0033】加水分解性チタン化合物 a を用いてなる水 性液(A)をBOC以上で加熱処理あるいはオートクレ ープ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含 む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に

れた酸化チタン分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径 が10mm以下、好ましくは1mm~5mmの範囲であ る。また、該分数液の外観は半透明状のものである。該 粒子径が10円mより大きくなると造膜性が低下(1μ m以上でワレを生じる) するので好ましくない。 この 分散液も同様に使用することができる。

【0034】加水分解性チタン化合物 a を用いてなる水 性液(A)は、顕板材料に塗布を燥、または低温で加熱 処理することにより、それ自体で付着性に優れた観密な 酸化チタン膜を形成できる。

[0035] 加熱処理温度としては、例えば200℃以 下、特に150℃以下の温度で酸化チタン源を形成する ことが好ましい。

【0038】加水分解性チタン化合物 a を用いてなる水 性液(A)は、上記した温度により水酸基を若干含む非 **幕質(アモルファス)の酸化テタン膜を形成する。** 

【0037】また、80℃以上の加熱処理をした酸化チ タン分散液は塗布するだけで結晶性の酸化チタン膜が形 成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング 対として有用である。

[0038] 本発明において、水性液(A) として、さ らに、酸化チタンゾルの存在下で、上記と同様の加水分 解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低 総合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを 含む水性液 (以下、「水性液 (A-1)」と略す)を使 用することができる。加水分解性チャン化合物及び/又 は加水分解性チタン化合物低縮合物(加水分解性チタン 化合物a)としては、上記した一般式Ti(OR)

。(式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1~5のア ルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる 30 総を含有するチタンモノマーやその加水分解性チタン化 合物低縮合物を使用することが好ましい。

【0039】上記した酸化チタンプルは、無定型チタニ ア、アナタース型チタニア微粒子が水(必要に応じて、 例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性 有機溶剤を含有しても構わない)に分散したソルであ

【0040】上記した酸化チタンゾルとしては従来から 公知のものを使用することができる。該酸化チタンゾル としては、例えば、(1)硫酸チタンや硫酸チタニルな 40 どの含チタン溶液を加水分解して得られるもの、(2) チタンアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解し て得られるもの、(3)四塩化チタン等のハロゲン化チ タン溶液を加水分解又は中和して得られるもの等の酸化 チタン凝集物を水に分散した無定型チタニアゾルや銃破 化チタン凝集物を焼成してアナタース型チタン微粒子と しこのものを水に分散したものを使用することができ る。無定形チタニアの焼成は少なくともアナターゼの結 品化温度以上の温度、例えば、400℃~500℃以上 の温度で検討すれば、無定形チタニアをアナターゼ型チ 50 晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン

タニアに変換させることができる。該酸化チタンの水性 ソルとして、例えば、TKS-201 (テイカ (株) 社 製、商品名、アナダース型結晶形、平均粒子径6m m), TA-15 (日産化学 (株) 社製、商品名、アナ タース型結晶形)、5 T S - 1 1(石原産業(株)社 製、商品名、アナタース型結晶形)等が挙げられる。

【0041】加水分解性チタン化合物 a と過酸化水素水 とを反応させるために使用する窓の上記載化チタンゾル とチタン過酸化水素反応物との重量比率は1/99~9 10 8/1、好ましくは約10/90~90/10範囲であ る。重量比率が1/99未満になると安定性、光反応性 等酸化チタンゾルを添加した効果が見られず、99/1 を越えると治療性が劣るので好ましくない。

[0042] 加水分解性チタン化合物 a と過酸化水素水 との混合割合は、加水分解性チタン化合物 8 1 0 重量部 に対して過酸化水素換算で0.1~100萬量部、特に 1~20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素換算で 0. 1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく日 獨社殿してしまう。一方、100重量部を超えると未反 20 応の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を 放出するので好ましくない。

【0043】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定 されないが3~30重量%の範囲内であることが取り扱 いやすさ、塗装作業性に関係する生成液の関形分の点で 好楽しい。

【0044】また、水性液(A-1)は、酸化チタンゾ ルの存在下で加水分解性チタン化合物コを過酸化水素水 と反応温度1~70℃の範囲内で10分~20時間反応 させることにより製造できる。

【0045】水性液(A-1)は、加水分解性チタン化 合物。を過酸化水素水と反応させることにより、加水分 解性チタン化合物。が水で加水分解されて水酸基含有チ タン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸 基含有チタン化合物に配位するものと推察され、この加 水分解反応及び過酸化水素による配位が同時近くに起こ ることにより得られたものであり、宝温域で安定性が極 めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従 来の製法で用いられる水酸化チタンゲルはTI-D-T 1 結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過 酸化水素水を反応させた物とは組成。安定性に関し本質 的に異なる。また、酸化チタンゾルを使用することによ り、合成時に一部縮合反応が起きて増粘するのを防ぐよ うになる。その理由は細合反応物が酸化チタンゾルの衰 面に吸着され、溶液状態での高分子化を防ぐためと考え られる.

[0046] また、チタンを含む水性液(A-1)を8 0 で以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行う と結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分 数液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結

分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10 nm以 下、好ましくは10m~60mの範囲である。また、弦 分散液の外観は半透明状のものである。蒸粒子径が10 nmより大きくなると造膜性が低下(Ipm以上でワレ を生じる) するので好ましくない。この分散波も同様に 使用することができる。

9

【0047】チタンを含む水性液(A-1)は、鋼板材 料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、 それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成で

[0048] 加熱処理温度としては、例えば200℃以 下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成する ことが好ましい。

[0049] チタンを含む水性液(A-1)は、上記し た温度により水酸基を若干含むアナタース型の酸化チダ ン膜を形成する。

【0050】本発明の水性液(A)としては、中でも加 水分解性チタン化合物 2 を使用した上記水性液や水性液 (A-1) が貯蔵安定性、耐食性などに優れた性能を有 するのでこのものを使用することが好ましい。

【0051】上記チタンを含む水性液(A)には、他の 類料やゾルを必要に応じて添加分散する事も出来る。添 加物としては、市販されている酸化チタンゾル、酸化チ タン粉末等、マイカ、タルク、シリカ、バリタ、クレー 等が一例として挙げることができる。

#### [0052] (LAM (B)\_

下地処理剤の(3)成分である化合物は、リン酸系化合 物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる 少なくとも1種の化合物である。

リン酸、強リン酸、三リン酸、次型リン酸、次リン酸、 トリメタリン酸、二亞リン酸、二リン酸、ピロ亞リン 酸、ビロリン酸、メタ亞リン酸、メタリン酸。リン酸 (オルトリン酸)、及びリン酸誘導体等のモノリン酸類 及びこれらの塩類、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘ キサリン酸、及び縮合リン酸誘導体等の縮合リン酸及び これらの塩類等が挙げられる。これらの化合物は1種も しくは2種以上組合せて使用することができる。また、 上記した塩を形成するアルカリ化合物としては、例え ば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等 40 の有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。さらに、 リン貧毛化合物として水に溶解性のあるものを使用する ことが好ましい。

[0054] リン酸系化合物としては、特に、ビロリン 数ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム。テトラリン **数ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸アンモニウム。** ヘキサメタリン酸ナトリウムなどが、塗布剤の貯蔵安定 性又は整盟の防鎖性等に優れた効果を発揮することか 5. このものを使用することが好ましい。

[0055] 本発明において、上記したチタンを含む水 50 [0061] かかる水性有機高分子化合物 (C) として

性液(A)とリン酸系化合物との配合物は、該リン酸系 化合物に結合する酸性リン酸基イオンがテタンイオンに 配位することにより両者間で錯体構造を形成していると 考えられる。

[0056]また、この様な反応は両者の成分を単に置 合することにより容易に反応を行うことができ、例え ば、常温(20℃)で約5分間一約1時間放置すること により、また混合物を強制的に過熱する場合には、例え ば、約30~約70℃で約1分間~約30分間加熱する 10 ことができる。

【0057】上記、金属弗化水素酸及び金属発化水素酸 塩としては、例えば、ジルコニウム弗化水素酸、チダン 弗化水素酸、珪素化水素酸。ジルコニウム発化塩。チタ ン弗化塩、珪弗化塩などを挙げることができる。金属弗 化水素酸の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリ ウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられ るが、中でもカリウム。ナトリウムが好ましく、具体例 として、ジルコニウム弗化カリウム、チタン弗化カリウ ム、珪典化ナトリウム、珪典化カリウムなどが挙げられ

【0058】リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属 弗化水素酸塩は1種で又は2種以上混合して用いること ができ、化合物(B)の配合割合は、チタンを含む水性 液(A)の間形分100重量部に対して、1~400章 盤部、特に10~200重量部の範囲内が好きしい。 [0059]水性有機高分子化合物(C)

下地处理例は、上記した成分以外に水性有機高分子化合 物(C)が配合される。水性有機高分子化合物(C)は PH7以下で水に溶解もしくは分散した有機能脂成分が 【0053】上記リン酸系化合物としては、例えば、亞 30 凝集して沈降したり。また増給やゲル化の異常を生じる 恐れのない有機高分子化合物(C)自体の水性液の安定 に優れたものであれば従来から公知のものを使用するこ とができる。

[0050] 水性有機高分子化合物(C)は、水溶性、 水分散性またはエマルション性の形態を有するものを使 用することができる。有機高分子化合物を水に水溶化、 分散化、エマルション化させる方法としては、従来から 公知の方法を使用して行うことができる。具体的には、 有機高分子化合物として、単独で水溶化や水分散化でき る官能基(例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ (イミノ) 基、スルフィド基、ホスフィン基などの少な くとも1種)を含有するもの及び必要に応じてそれらの 宮能基の一部又は全部を、酸性樹脂(カルボキシル基合 有樹脂等)であればエタノールアミン、トリエチルアミ ン等のアミン化合物;アンモニア水:水酸化リチウム、 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水 酸化物で中和したもの、また塩基性樹脂(アミノ基含有 樹脂等)であれば、酢酸、乳酸等の脂肪酸:リン酸等の 鉱設で中和したものなどを使用することができる。

(7)

特開2002-275642

12

は、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アク リル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィンーカルボン酸 系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリオキシアルキレン鎖を育 する樹脂、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、カ ルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロー ス、とドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

11

【0062】上記エポキシ系樹脂としては、エポキシ樹 際にアミンを付加してなるカチオン系エポキシ樹脂;ア クリル変性、ウレタン変性等の変性エポキシ樹脂などが 例えば、エポキシ化合物と、1級モノーもしくはポリア ミン、2級モノーもしくはポリアミン、1、2級混合ポ リアミンなどとの付加物(例えば米国特許第39842 9.9号明細書参照): エポキシ化合物とケチミン化され た!級アミノ基を有する2級モノーまたはポリアミンと の付加物(例えば米国特許第4017438号明知書参 類) (エポキン化合物とケチミン化された1級アミノ基 を有するヒドロキシル化合物とのエーテル化反応生成物 (例えば特別昭59-43013号公報参照)などがあ げられる。

【0053】上記エポキシ化合物は、数平均分子量が4 00~4,000、特に800~2,000の範囲内に あり、かつエポキシ当量が190~2、000、特に4 00~1,000の範囲内にあるものが適している。そ のようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化 合物とエビルロルヒドリンとの反応によって得ることが でき、ポリフェノール化合物としては、研えば、ピス (4ーヒドロキシフェニル)ー2、2ープロパン、4、 4ージヒドロキシベンソフェノン、ピス(4ーヒドロキ フェニル)ー1、1ーイソプタン、ピス(4ーヒドロキ シー (e) (ープチルフェニル)ー2、2ープロパン、 ピス(2ーヒドロキシナフチル)メタン、1、5ージヒ ドロキシナフタレン、ピス(2、4ージヒドロキシフェ ニル) メタン、テトラ(4ーヒドロキシフェニル)ー 1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェ ニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボ ラックなどがあげられる。

【0064】上記フェノール系磁脂としては、フェノー ル成分とホルムアルデヒド類とを反応触媒の存在下で加 40 熟して付加、縮合させて得られる窓分子化合物を水溶化 したものを好適に使用することができる。出発原料であ る上記フェノール成分としては、2官能性フェノール化 合物、3宮能性フェノール化合物、4宮能性以上のフェ ノール化合物などを使用することができ、例えば、2官 能性フェノール化合物として、ロータレゾール、ローク レゾール、pーtertープチルフェノール、pーエチルフ ェノール、2、3~キシレノール、2、5~キシレノー ルなど、3宮能性フェノール化合物として、フェノー 、 ル、mークレソール、mーエチルフェノール、3、5ー 50 (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリ

キシレノール、エーメトキシフェノールなど、4官能性 フェノール化合物として、ビスフェノールA、ビスフェ ノールドなどを挙げることができる。これらのフェノー ル化合物は1種で、又は2種以上混合して使用すること ができる。

【0065】上記アクリル系樹脂としては、例えば、カ ルポキシル基、アミノ基、水酸基などの親水性の基を持 ったモノマーの単独整合体又は共重合体、親水性の基を 持ったモノマーとその他共産合可能なモノマーとの共産 好適に使用できる。カチオン系エポキン協脳としては、 10 合体などが挙げられる。これらは、乳化薬合、懸濁重合 又は溶液室合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂 または該樹脂を変性して得られる樹脂である。

> 【0068】上記カルボキシル基含有モノマーとして は、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マ レイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げることが

【OO67】含窒素モノマーとしては、N、Nージメチ ルアミノエチル (メタ) アクリレート、N. Nージエチ ルアミノエチル (メタ) アクリレート、ドーエープテル 20 アミノエチル (メタ) アクリレートなどの含窒素アルキ ル (メタ) アクリレート:アクリルアミド、メタクリル アミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチ ル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) ア **クリルアミド。Nーメトキシメチル(メタ)アクリルア** ミド、Nープトキシメチル(メタ)アクリルアミド、 N,Nージメチル(メタ)アクリルアミド、N.Nージ メチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、8、8 ージメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド等の重 合性アミド額: 2-ビニルビリジン、1-ビニルー2-シフェニル) - 1, 1-エタン、ピス (4-ヒドロキシ 30 ピロリドン、4-ビニルピリジンなどの芳香族含窒素モ ノマー、:アリルアミンなどが挙げられる。

> 【0068】水酸基含有モノマーとして、2一ビドロキ シエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2、3ージヒドロキシブテル (メタ) アクリレート、4ーヒドロキシブチル(メタ) アクリレート及びポリエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート等の、多価アルコールとアクリル難又はメ タクリル酸とのモノエステル化物:上記多価アルコール とアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に 8-カプロラクトンを開環重合した化合物などが挙げら ns.

【0069】その他モノマーとして、メチル(メタ)ア **クリレート、エチル (メタ) アクリレート、ロープロピ** ル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリ レート、αープチル (メタ) アクリレート、イソプテル (メタ) アクリレート、tertープチル (メタ) アクリレ ート、2-エチルヘキシルアクリレート、nーオクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレー ト、トリデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル

特額2002-275642

レート等の炭素数1~24のアルキル(メタ)アクリレ ート:スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これら の化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用する てとができる。本発明において、「(メタ)アクリレー ト」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味す

[0070] 上記ウレタン系樹脂としては、ポリエステ ルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオール とジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じ てジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素を 10 持つ低分子量化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長 し、水中に安定に分数もしくは溶解させたものを好適に 使用でき、公知のものを広く使用できる(例えば特公昭 42-24192号。特公昭42-24194号、特公 昭42-5118号、特公昭49-986号、特公昭4 9-33104号。特公昭50-15027号、特公昭 53-29175号公報参照)。ポリウレタン機能を水 中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例え ば下記の方法が利用できる。

【007:】(1)ポリウレタンポリマーの倒着又は末 20 端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基 を導入することにより親水性を付与し、自己乳化により 水中に分散又は溶解する方法。

【0072】(2)反応の完結したポリウレタンポリマ 一又は末端イソシアネート基をオキシム、アルコール、 フェノール、メルカプタン、アミン、桑亜硫酸ソーダ等 のプロック部でプロックしたポリウレタンポリマーを乳 化割と機械的剪新力を用いて強制的に水中に分散する方 法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンポリマ て分数化と高分子量化を同時に行う方法。

【0073】(3) ポリウレタン主原料のポリオールと してポリエチレングリコールのごとき水溶性ポリオール を使用し、水に可溶なポリウレタンとして水中に分数又 は溶解する方法。

【0074】上記ポリウレタン系樹腹には、前途の分散 又は溶解方法については単一方法に限定されるものでな く、各々の方法によって得られた混合物も使用できる。 【0075】上記ポリウレタン系数距の合成に使用でき 族のジイソシアネートが挙げられ、具体的にはヘキサメ チレンジイソンアネート、テトラメチレンジイソシアネ ート、3、3 イージメトキシー4、4 イービフェニレン ジイソシアネート、ローキシリレンジイソシアネート。 mーキシリレンジイソシアネート、1、3ー(ジイソシ アナトメチル) シクロヘキサノン、1、4ー(ジイソシ アナトメチル) シクロヘキサノン。4、4 ージイソシ アナトシクロヘキサノン、4、4 ~ ~メチレンビス(シ クロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシア \*ネート、2、4ートリレンジイソシアネート、2、6- 50 対して10~2、000重量部、特に100~1,00

トリレンジイソシアネート、ローフェニレンジイソシア ネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ローフェ エレンジイソシアネート、2、4ーナフタレンジイソシ アネート、3、3 ージメチルー4、4 ーピフェニレ ンジイソシアネート、4、4 ´ーピフェニレンジイソジ アネート等が挙げられる。これらのうちで、4ートリレ ッジイソシアネート、2、6ートリレンジイソシアネー ト、ヘキサメチレンジイソシアネート、インホロンジイ ソシアネートが特に好ましい。

【0076】上記ポリウレタン系複諧の市販品として は、ハイドランHW-330、同HW-340、同HW -350(いずれち大日本インキ化学工業(株)製)、 スーパーフレックス100、筒150、筒ドー3438 D (いずれも第一工業製業 (株) 製) などを挙げること ができる。

【0077】上記ポリビニルアルコール樹脂としては、 ケン化度87%以上のポリビニルアルコールであること が好ましく、なかでもケン化度98%以上の、いわゆる 完全ケン化ポリビニルアルコールであることが特に好ま しく、また数平均分子量が3,000~100,000 の範囲内にあることが好適である。

[0078] 上記ポリオキシアルキレン銀を育する樹脂 としては、ポリオキシエチレン領又はポリオキシプロピ レン鎖を有するものが好適に使用でき、例えば、ポリエ チレングリコール、ポリプロピレングリコール。上記ポ リオキシエテレン器と上記ボリオキシプロピレン鎖とが プロック状に結合したプロック化ポリオキシアルキレン グリコールなどを挙げることができる。

【0079】上記オレフィンーカルボン酸系樹脂として 一を水/乳化剤/護伸長剤と混合し機械的剪斯力を用い 30 は、エチレン、プロピレン等のオレフィンと重合性不能 和カルボン酸との共業合体の、及び波共重合体の分散液 に重合性不飽和化合物を加えて乳化薬合しさらに粒子内 架構してなる樹脂©の2種から選ばれる少なくとも1種 の水分散性又は水溶性樹脂を使用できる。

[0080] 上記共重合体のは、オレフィンと (メタ) アクリル酸やマレイン酸等の不飽和カルボン酸との1種 又は2種以上との共産合体である。 該共産合体のにおい ては、該不飽和カルボン酸の含有量が3~60重量%。 好ましくは5~40重量%の範囲内であることが適当で るジイソシアネートとしては、芳香族、脂類族及び脂肪 40 あり、共竄合体中の酸基を塩基性物質で中和することに より水に分散できる。

[0081]上記機器のは、共運合体のの水分散液に、 重合性不飽和化合物を加えて乳化重合し、さらに粒子内 架構してなる架構樹脂である。該軍合作不飽和化合物と しては、例えば前記水分散性又は水溶性のアクリル系機 脂の説明で列挙したビニルモノマー類等が挙げられ、1 接又は2種以上を適宜選択して使用できる。

[0082] 水性有機高分子化合物(C)の配合割合 は、チタンを含む水性液(A)の固形分100 産業部に

(9)

特際2002-275642

35 0 重量部の範囲内が彼の安定性、防食性などの点から好 \$ 1.40.

[0083] 下地処理剤は、中性もしくは酸性領域で安 定な液体となるので、特にPH1~7、特に1~5の範 囲が好ましい。

[0084]下地処理剤には、必要に応じて、例えば、 上記した成分以外に、増粘剤、界面活性剤、防菌剤、防 霧崩(タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアゾールな ど)、着色難料、体質適利、防鎖額料などの額料類など を含有することができる。

[0085]また、下地処理制には、必要に応じて、例 えば、メタノール、エタノール、インプロビルアルコー ル、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等 の総水性熔削で希釈して使用することができる。

【0086】次に、本発明の塗装顕板について詳細に説 明する。

#### [0087] 塗装銀板

本発明の懲装顕版に用いられる下地金属材料としては、 特に創現されるものではなく、例えば、冷延興板、辞跡 亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、鉄一亜鉛合金め 20 っき鋼板、ニッケル一亜鉛合金めっき鋼板。アルミニウ ムー亜鉛合金めっき欝板(例えば、「ガルバリウム」、 「ガルファン」という商品名で販売されている合金めっ き翻載)、アルミニウムめっき顕板、アルミニウム板な どを挙げることができる。また、下地金属材料としては 通常無処理のものが適しているが、クロム酸塩処理。リ ン酸亜鉛処理、複合酸化聚処理などの化成処理を施した ものに使用しても特に問題はない。

[0088]上記下地金属材料の表面に前記下地処理削 を塗布、乾燥させて表面処理皮膜が形成される。

[0089] 下地処理制は、下地金属材料(組み立てら れたものであっても終わない)上に、それ自体既知の強 **数方法、例えば、授遺塗装、シャワー塗装、スプレー業** 装、ロール塗装、電荷塗装などによって塗装することが できる。下地処理剤の乾燥条件は、通常、業材到達最高 温度が約60~250℃となる条件で約2秒から約30 分間乾燥させることが好適である。

【0090】また、下地処理剤の乾燥被膜膜厚としては 通常、0,001~10 pm、特に0,1~3 pmの範 歴が好ましい。Ο ΟΟΙμπ未満になると、耐食性、 40 した溶液にアンモニア水 (1:9)を適下し、水酸化チ 耐水性などの性能が劣り、一方10gmを超えると、表 面処理要が割れたり加工性が低下したりするので好まし くない。

【0091】上記表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介し て、又は介さずに上塗り塗膜が被覆される。下塗り塗 料、上塗り塗料の種類による制限は特になく、目的に応 じて適宜選定すればよい。例えば、登料組或物は、その 形態から溶剤型塗料、水性型燃料、粉体型塗料などに、 その硬化方式から焼付け硬化型塗料、光硬化型塗料、常 数型塗料などに、また、塗料組成物を塗布、乾燥して得 50 透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A

られる途間の外観から、着色塗料、メタリック強料、ク リヤー塗料などに分類できるがいずれも使用することが できる。

【0092】上塗り塗膜は、1コート1ペーク型であっ てもよいが、2コート1ペーク、2コート2ペーク、3 コート1ペーク等既知の方法が利用でき、下塗り塗膜の 上に中塗り塗膜を介して上塗り塗膜を形成してもよい。 [0093] さらに、通常の美粧を目的とした上塗り塗 料以外に、潤滑性、耐指放性など機能性を有する有機被 10 覆剤を上塗りとして塗布することもできる。

【0094】塗装鋼板の用途は、鍵材用、家電用、自動 車用、缶用など従来塗装顕板を使用している用途には、 特に制限なく使用でき、下塗り塗料、上塗り塗料の塗装 はその用途、被塗物の形状などによって適宜選定すれば よい。例えば、成形されたものに重要する場合には、ス プレー、ハケ、電響等が適しており、また、プレコート 塗装鋼板等板状のものに塗装する場合には、ロール塗 装、カーテンプロー塗装などが好適に用いられる。

[0095]

【発明の効果】本発明は、上記した模式を有することか ら以下の効果を生じると考えられる。

[0096] 本発明において、上記した構成を有する下 始処理制定、例えば顕板等の金属基材に整装、加熱して 下地処理被膜を形成することにより、下地処理剤を構成 する(8) 成分であるリン酸系化合物、金属毎化水素 酸、金属弗化水素酸塩などは金属のエッチング剤として 作用し、一方、チタンを含む水性液(A)と水性有機高 分子化合物 (C) とにより、素材との密義性に優れ、壁 業透過性、水蒸気透過性の小さい皮膜が形成されるもの 30 と推測され、極めて高い防食性および耐久性を持つ塗装 鋼板が得られる。

#### [0097]

[実施例]以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさ らに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はそ れぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。本発明 は以下の実施例に制限されるものではない。

#### [0098] 手タン系水性液の製造

#### 製造例 ]

四塩化チタン60%溶液5ccを蒸留水で500ccと タンを沈殿させた。蒸留水で洗浄後、過酸化水素水30 %溶液を10cc加えかき湿ぎ、チタンを含む質色半透 明の粘性のある関形分2%のチタン系水性液(A 1)を 得た。

#### [0099] 製造例2

テトラーョロープロポキシチタン10部と130~プロバ ノール10部の混合物を30%過酸化水素水10部と脱 イオン水100部の混合物中に20℃で1時間かけて流 押しながら落下した。その後25℃で2時間熱成し黄色

特開2002-275642

18

#### 2) を得た。

#### [0:06] 製造例3

チタン第水性液 (A2) の製造例のテトラ150-プロ ポキシテタンの代わりにテトラカープトキシチタンを使 用して同様の製造条件で開形分2%のチタン系水性液 (A3)を得た。

17

#### [0101] 製造例4

チタン系水性液 (A 2) の製造例のテトラiso-プロ ポキシチタンの代わりにテトラiso-プロポキシチタ ンの3歳体を使用して同様の製造条件で固形分2%のチ 10 製造例9 タン系水性液(A 4)を得た。

#### [0102] 整进例5

チタン系水性液 (A2) の製造例において過酸化水素水 を3倍量用い50℃で1時間かけて適下しさらに60℃ で3時間熟成し間形分2%のチタン系水性液(A5)を 得た。

#### [0103] 製造例6

チタン系水溶液(A 3)を95℃で6時間加熱処理し、 白賞色の半透明な固形分2%のチタン系水性液(A 8) を得た。

#### [0104]製造例7

テトラisoープロポキシテタン10部とisoープロ パノール10部の総合物を、TKS-203(テイカ (株)製、酸化チタンソル)を5部(関形分)、30%達 酸化水業水10部、脱イオン水100部の混合物中に1 0℃で1時間かけて撹拌しながら満下した。その後10 でで24時間熱成し黄色透明の少し粘性のある間形分2 %のチタン系水性液(A7)を得た。

#### [0105] アクリル製造の製造

#### 製造例 8

温度計、境拌板、冷却器、滴下ロートを備えた1Lの四 ツロフラスコに、イソプロビルアルコール180部を入 れ、窒素療験の後、フラスコ内の温度を85℃に調整 し、エテルアクリレート140部、メチルメタクリレー ト 6 8 部、スチレン 1 5 部、N-n-プトキシメチルア クリルアミド15部、2ーヒドロキシエテルアクリレー ト38部及びアクリル酸24部よりなる単量体混合物

を、2、2' ーアゾピス(2、4ージメチルワレロニト リル) 6部よりなる触媒とともに約2時間を要して減下 する。 滴下終了後阿温度で、さらに5時間反応を続ける と重合率がほぼ100%、関形分約63%、酸価約67 の無色透明な樹脂溶液が得られる。この機脂溶液 500 部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合 し、加水後十分に撹拌することによって固形分30%の アクリル樹脂水分散液(CI)を得た。

#### [0106] アミン聚性エポキン製脂の製造

授押装置、選択冷却器、温度計、被体滞下装置を構えた 反応装置に、エピコート1009レジン(シェル化学社 製工ポキシ樹脂:分子量3.750)1.880g (0, 5モル) とメチルイソプチルケトン/キシレン\*\* 1/1 (重量比) の混合裕県1,000gを知えた後、 選排加熱し、均一に溶解した。その後70℃まで冷却 し、彼体液下装置に分取したジ(nープロパノール)ア ミン70gを30分間を要して高下した。この間、反応 温度を70℃に保持した。 満下終了後120℃で2時 間保持し、反応を完結させることにより、固形分66% のアミン変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂1、0 00gに対して83%の繊維25部を混合し、加水後十 分に批評することによって、国形分30%のアミン変性 エポキシ散脂水分散液(C2)を得た。

#### [0107] 下地処理制の製造

#### 下地処理前 S ( (実施例用)

2%テタン系水性液(A 1)50部、20%ジルコニウ ム券化水業務5部、30%アクリル樹脂水分散級(C 1) 10部及び肥イオン水35部を配合して下地処理剤 30 S 1 を得た。

【0108】下地处理机S2-S11(炭脆剂用)及U 下地処理別H1一H3(比較例用)表1に示す配合以外 は上記下地処理対SIの製造例と同様にして各下地処理 創を得た。

[0109]

[表1]

						<u> </u>		<u> </u>	-				- 2		
	で地外受料的な	\$1	37.	23	54	55	56	57	S8.	23	S12	311	144	113	1
1	[25] 125 1 1 2 1 2 1 2 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	\$17	ă¢	ଓଡ଼	36	52							50		Marie
	23.790系水性液(人2)						30								
(A)	)[\$79) 燕水性液(AJ)							50						······································	
1	[28.75]) 系水性液(A-4)							3	20						
: (	28792条水性液(人8)									30					
1	28740英水性液(Ail)										:0				
	[29.79] 基本的表(A7)							}				50	L1		
``	2087 671.7% 弱化水溶胶	ž			********	3,5	10			S	10				
18	月403年5ン発化、水紫癜	******	335					.00						5	
	60% 建物化水类的			2.5					5			5			
1	10%4992/8\$				10										
-	(388701)8-9818(C1)	133				20				35			570		
l/c			15				75				35			80	
ľ	19007799724-411(\$1)			10				20			-				
1	155645 # 97-98-105(XZ)				25				7.5			AC.			
,	89.430.75	38	23	37.6	13	27.5	13	100		28	30	3	381	.13	

(※1)行わかりのユー411周化成工業批製。塩化ビニリデン機器、固形分50% (※1からRSがjマ-RS-108: クラレ社製、ボリビニルアルコール、国際分10%

#### 【0110】 試験塗板の作成

#### 塗装方法(1)

実施例1~11及び比較例1~3

板厚O. 8mm、片面のめっき付着量20g/m<sup>2</sup>の電 気亜鉛めっき製板を脱脂洗浄後、その上に上記表1に示 し、15秒間でPMT(郵板の最高到達温度)が100 でとなる条件で焼き付けて各試装盤板を作成した。つい で得られた各処理板上に、コスマー2050(関西ペイ ント(株)製、商品名、アクリル/シリカ複合化樹脂 液)を乾燥模厚が3μmとなるよう塗装し、20秒間で PMT 120℃になる条件で焼き付けて各試験板を作成

[0111] 得られた各試験途後に耐食性及び上層塗膜 の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表2に示 す。試験は下記の試験方法に従って行った。

[01[2] 耐食性:試験塗板の物面部及び裏面部をシ 一ルした試験塗板に、JIS 22371に規定する塩 水噴霧試験を240時間まで行い、120時間経過時及 び240時間経過時における塗膜面の端の程度を下記基 準により評価した。

a:白蟻の発生が認められない、

b:白糖の発生程度が健康面積の5%未満。

c:白錆の発生程度が整膜面積の5%以上で10%未

d:白鏞の発生程度が整題面積の10%以上で50%未 滋、

e:白鍋の発生程度が整度面積の50%以上。

[0113]上陸塗膜の密着性:試験塗板にアミラック す下地処理列を乾燥線厚が0.3μmとなるように塗装 20 #1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熱疑化型 アルキド撤詣堂科、白色)を乾燥甕厚が30μmとなる ように塗装し、130℃で20分割焼き付けて上塗塗装 板-1を得た。また別に、試験塗板にマジクロン#10 00ホワイト (関西ペイント (株) 製、熱硬化型アクリ ル樹脂塗料、白色)を乾燥膜罩が30μmとなるように 塗装し、150℃で20分間焼き付けて上塗塗装板−2 を得た。得られた上陸塗装板-1及び上塗塗装板-2に ついて、塗製面にナイフにて素地に達する縦横各11本 の傷を基盤目状に入れて1mm角のマス目を100億作 30 成した。この基盤目部にセロハン社着テープを密着させ て経時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下 記基準により評価した。

3:上層塗膜の剥離が全く認められない。

b:上層塗膜の剥離が1~2個認められる。

c:上層堂膜の剥離が3~10個認められる。

d:上審塗膜の剥離が10個以上認められる。

[0114]

[接2]

特開2002-275842

33

75705

82			****	
************	78088	8	第三元 第二元 第二元	EA
	No	1202311	240時間	73
<b>********</b>	SI	3	0	3
	21 52		3	3
	31 \$3	3	3	
	41 S4	8		
30 A	S SS	s	3	
金泽的一	≅i Si	a	8	3

2 a \$8 \$8 â 311 20 3 8 μ,

#### [0115] 塗装方法(2)

実施例12~22及び比較例4~6

瓶厚0、4 mm、片面のめっき付着盤120g/m゚の 溶験亜鉛めっき翼板を脱脂洗浄後、その上に上記下地処 理剤を乾燥腹障が0、3μmとなるように塗装し、10 砂器でFMT(霧板の最高到速程度)が100℃となる 20 a:ふくれの発生が認められない。 条件にて処理板を作成した。ついで、この処理板上にK Pカラー8000プライマー (関語ペイント (株) 製、 変性エポキシ系塗料)を乾燥膜厚が5μmとなるように 建装し、20秒間でPMTが210℃となる条件で塗装 を形成し、ついでこのプライマー被膜上に K P カラー1 580ホワイト (関語ペイント (株) 製。ポリエステル 機造系塗料、白色)を変換膜厚が15μmとなるように 塗装し、40秒間でPMTが215℃となる条件で操行 けて上醫塗膜を有する各試験塗板を作成した。これらの 試験塗板について、上層塗膜の密着性、弱食性及び霰器 30 d:クロスカットからの片側ふくれ様が5mm以上。 性の試験を行った。その試験結果を後記表3に示す。各 試験は下記の試験方法に従って行った。

21

[0115]上層堂料の密着性:塗膜面にナイフにて素 地に達する縦横各!」本の歯を基盤目状に入れて1 mm 角のマス目を100個作成した。この碁盤目部にセロハ ン粘着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の 上層位度の剥離程度を下記基準により評価した。

- a:上層塗膜の剥離が全く認められない。
- b:上層塗膜の刺離が1~2個認められる。
- c:上層塗膜の刺離が3~10個認められる。
- d:上層塗膜の剥離が10個以上認められる。

[0117] 耐食性:70×150mmの大きさに切断 した、上層金膜を有する試験塗板の端面部及び裏面部を シールした後、試験塗板の上部に4 T折り曲げ部(塗歴 面を外側にして0、4mm率のスペーサー4枚を挟んで 180度折り曲げ加工した部分)を設け、試験塗板の下 部にクロスカット部を設けた塗装板について 1 [ 5 7 2 371に規定する塩水機器試験を1000時間行った。

試験後の生装板における、4丁折り曲げ部での白錆の発 生程度、クロスカット部のふくれ幅、一般部(加工、カ ットのない中央部)のふくれ発生程度を下記基準にて評 低した。

### [一般部のふくれ発生程度]

- - も:わずかにふくれの発生が認められる。
  - c:かなりのふくれの発生が認められる。
  - は:著しいふくれの発生が認められる。

#### [クロスカット部のふくれ幅]

- a: クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm未満、
- b:クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm以上で2 mm未满、
- c: クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上で5 **加加赤海、**
- [4 丁折り曲げ部での白錆の発生程度]
- a:白質の発生が認められない。
- り:白頭がわずかに発生、
- c:白錆がかなり発生、
- d:白錆が著しく発生。

【0118】耐湿性:上海塗膜を有する試験塗板の凝固 部及び裏面部をシールした試験塗板を、1!S K54 00 9、2、2に準じて耐湿試験を行った。耐湿試験 機ポックス内の温度が49℃、相対温度が95~100 40 %の条件で試験時間は1000時間とした。試験後の試 設強板の塗膜のふくれ発生程度を下記基準により評価し

- a:よくれの発生が認められない、
- b: わずかにふくれの発生が認められる、
- ε:かなりのふくれの発生が認められる、
- d:著しいふくれの発生が認められる。
- [0119]

[表3]

特開2002-275642

24

			较方法(2	· ·		~~~
	下地级建筑	上海菱科		700 X 271 48		新温度
	No	の密要性	<b>一般</b> 然	クロスカット部	47曲行器	
美数例刊2	Şŧ	a	я	3	<b>b</b>	A
東張例13	\$2	a	â	р	5	3
美丽例14	S3	a		a	ă	8
美語例 15	54	8	8	â	ž.	
美施例16	\$8	đ	ă	a		8
寒焰例17	38	9	4	3	ь	8
業務例18	\$7	a	a	3	b	3
美数例19	<b>S</b> 8	а	\$	3	b	a
<b>XXXI20</b>	SS	8	8	b	b	8
案据第21	210	8	3	5	ь	3
突縮例22	\$11	а	æ	3	3	a
5.889 4	Hi	Ğ.	ð	a	G	á
<b>法教领 5</b>	H2	\$	ă	3	6	8
	(10					· ·

【0120】 證裝方法 (3)

実施例23~33及び比較例7~9

極率0.6mm、片面のめっき付着量20g/m の電 領亜鉛めっき関板を脱脂洗浄後。その上に上記表1に示 す下地処理剤を乾燥薬摩が0.3μmとなるように塗装 し、15秒間でPMT (資板の最高到達温度) が100 20 の塗膜剥離中 (mm) を記載した。 でとなる条件で焼き付けた後、マジクロン#1000ボ ワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型アクリル樹脂 塗料、白色)を乾燥護厚が30 μmとなるように塗装 し、150℃で20分間焼き付けて各試験塗板を作成し

[0]21] 得られた各試験塗板について、耐食性及び 整理の密着性の試験を行った。その試験結果を後配表す に示す。試験は下記の試験方法に準じて行った。

[0122] 塗膜の密着性:塗膜面にナイフにて素地に 選する縦道各1:本の歯を碁盤目状に入れて1mm角の 30 a:クロスカットからの片側ふくれ揺が1mm未満。 マス目を100億作成した。この基盤目部にセロハン粘 着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の上層 並廃の剥離程度を下記基準により評価した。

a:上層堂膜の剥離が全く認められない、

b:上層塗膜の刺離が1~2個認められる。

c:上醫塗膜の剥離が3~10個器められる。

d:上層堂膜の剥離が!O個以上認められる。

【0123】耐食性:試験塗板の端面部及び裏面部をシ ールした試験塗板に、JIS 22371に規定する塩 水噴霧試験を240時間まで行い、一般塗膜部の鏡の程 度、クロスカット部のフクレの程度を下記基準により評 価するとともに、クロスカット部をテープで剥がした後

[一級部の白錆発生程度]

a:白鱧の発生が認められない、

b:白鍋の発生程度が建膜面接の5%未満。

c:白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で10%未

d:白錆の発生程度が塗護面積の10%以上で50%未

e:白錆の発生程度が強度面積の50%以上。

[クロスカット部のふくれ幅]

b:クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm以上で2 カの夫様

c:クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上で5 mm未満、

d:クロスカットからの片側ふくれ福からmm以上。

[0124]

[養4]

26

į.			<b>2 2 3 3 3 3</b>		
8	下地处理例	# <b>\$</b> 0	{	F.E.M.	
	No	對熱密	<b>一級部</b>	がなないで	70237计数/宁一7、别解用
X 99 9 23 1	Si	А	3	b	2.0mm
3 6 6 24	S2	a		<u> </u>	2.0
章集第251	\$3	a	8	8	1,9
<b>2891261</b>	S4 "	ä	a	- 8	1.5
蒙諾第271	55	8	8	3	2.5
<b>E</b> 3028	58	3	3	8	1,0
文表例29	\$7	3	3	b	2.0
2 9 9 3C	SS	B	ā	ä	2.0
<b>28</b> 91311	59	ă	2	b	3.0
<b>******</b> ******************************	S10	8	2	Ъ	2.5
<b>********</b>	\$11	2	2	2	1.3
788		G.	8	G	100
			*	3	7.3

#### [0125] 建液方法(4)

第解例34-44及び比較例10-12

厚さ0、27mmの#5182アルミニウム板に脱脂洗 存後、その上に上記表1に示す下地処理剤を乾燥膜厚が O、3pmとなるように塗装し、15秒間でPMT10 0℃となる条件で焼付けた後、エピコート1009(ジ 20 ×:缶蓋に著しく錆が認められる。 ャパンエポキシレジン社製、ピスフェノールA型エポキ 少樹脂、工术中少当量3,500、数平均分于量3,7 50) 80部、ヒタノール4020 (日立化成工業社 製、フェノール製造)20部、リン酸0、4部よりなる クリヤー塗料を乾燥塗膜重量が120mg/cm²とな るようにロールコーターで塗装し、コンベア搬送式の熱 國乾燥炉內在通過古世下統付け試験塗板を得た。提付け 条件は、PMTが240で、乾燥炉内透過時間が20秒 態の条件とした。得られた試験塗板について下記の試験 方法に基いて各種試験を行った。その試験結果を後記表 20 5に所す。

25

### [0126] 試験方法

加工性:特殊ハゼ折り型デュボン概撃試験器を用い、塗 膜面が外側になるように下部を2つ折りにした試験塗板 の折り曲げ部の間に厚さり、3mmのアルミニウム板を 1枚挟んで試験器に設置し、接触面が平らな厚さ1kg の鉄の差を高さ50cmから落下させて折り曲げ部に衡 数を与えた後、折り曲げ先端部に6、5 Vの発圧を6秒 簡適過させた際の、折り曲げ先端部2mm幅の電流値

(mA) を測定し、下記基準にて評価した。

- 〇:電流値がO. 5mA未満。
- ○:電流値が6、5mA以上で1、0mA未満。
- △:電流値が1、0mA以上で5、0mA未満。
- x:電流镀が5.0mA以上。

【0127】加工部耐食性:製菓プレス福を用いて試験 強板の製菱加工を行った缶蓋を、リンゴ酸2部、ウエン 魏2部及び食塩2部を脱イオン水100部に溶解した水 溶液を元英した缶屑に巻き締め、数製養加工された試験 塗板の塗膜面が内容物に浸漉された状態で50℃の室内 ・で5日間貯藏した後、缶を切り開き缶蓋の状態を観察し 50 ×:消費量が10ppm以上。

下記基準にて評価した。

- ○: 缶蓋に異常は認められない、
- 〇:缶蒸に錆は認められないが、極くわずか変化が認め

5.0

- △:缶蓋に少し鍋が認められる、

【0128】耐酸残り性(耐フェザリング性):加工部 耐食性を評価する場合と同様にして試験塗板に製薬加工 を行い、この缶蓋を100℃の沸騰水中に10分間浸渍 後、塗製面を下側にした状態でその蓋の開口部を上方に 引き上げるように開口し、第口端部からの登録の剥離幅 を下記基準により評価した。

- ○:健康の最大剥離幅が0.2mm未満、
- 〇:金融の最大剥離傾が0、2mm以上で0、5mm未
- △:塗篋の最大剝離幅がO、5mm以上で1、0mm末
  - ×:金藻の最大刺離幅がi、OmmULL。
  - [0129] 耐レトルト白化性:試験塗板を水に浸渍 し、オートクレープ中で125℃で30分間処理した準 膜の白化状態を下記基準により評価した。
  - 〇:全く白化が窓められない、
  - 〇:ごくわずかに白化が認められる。
  - △:少し白化が認められる、
  - メ:著しく白化が認められる。
- 【0130】衛生性: 試験塗板と活性炭処理した水道水 とを、試験重板の重装面積1cm2に対して活性灰処理 した水道水の量が1ccとなる割合で、耐熱ガラス製ボ トルに入れ、蓋をしてオートクレープ中にて125℃で 30分間処理を行い、処理後の内容液について食品衛生 法記載の試験法に準じて、過マンガン酸カリウムの消費 量(ppm)に基づき、衛生性を評価した。
  - 〇:消費量が1ppm未満、
  - 〇:消費量が1ppm以上3ppm未満。
  - △:消費量が3ppm以上10ppm未満。

72/ 72)

(15)

特第2002-275642

28

27 【0131】接着性:2枚の試験禁板(150×5mm)の建設面を接着面としてナイロンフィルムを挟み込み、これを200℃で60秒間加熱し、その後200℃で30秒間加圧してナイロンを両速膜に融資させたものを試験片とした。次に、この試験片の下型剥離強度を引張り試験機(島津オートグラフAGS~500A)を使用して引張り速度200mm/分、温度20℃の条件で\*

\*激定した。5回の平均値を下記基準により評価した。 ②:3kg/5mm以上、

〇:2kg/5mm以上で3kg/5mm末歳、Δ:1kg/5mm以上で2kg/5mm末歳、

×:1kg/5mm未满。

[0132] [%5]

8				装万法(4)			
	下主处理别 No	io I iii	加工部 耐食性	新線 少性	かいい。	新主性	<b>漫</b> 着19
美丽姆341	\$1	<b>©</b>	<b>D</b>	0	0	₿ .	0
<b>\$6</b> ∳35	S2	Ç	Ö	4	٥	Ö	Q)
<b>23:33</b> 351	53	٥	0	0	۵	٥	Q.
美元937	34	0	₿	0		ಿ	0
<b>FEW38</b>	35	0	O	٩	6	<u> </u>	0
美统例39	96	0		40	٥	.0	
美雅列401	57	٥	•	0		Q	€
<b>美元列41</b> 1	58	Ø.	0	٥	<b>(2)</b>	<b>Q</b>	Ŏ.
変統例421	SS	0	€	0	٥	0	8
医科学的 43	\$10	Q)	0	٥	0	0	Q_
<b>E</b> 189144	Sil	C	ů.	<b>©</b>	0	۵	0
E8591101	H1	0		Δ	Q	0	×
<b>是較到11</b>	H2	Δ	Δ	Δ	Q	0	Δ
EEE91121	H3	0	Δ	0	Ø	0	Δ

#### フロントページの続き

(51) Int. CL.	激別記号	FÍ	1-12-1 (参考)
C 0 9 D 5/08		C Q 9 D 5/08	
185/00		185/00	
201/00		201/00	
C 2 3 C 22/36		C 2 3 C 22/36	
28/00		28/00	C

#### (72)発明者 磯崎 理

神奈川県平塚市東八橋4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内 特別2002-275642

F与一点(参考) 40075 AEO3 AE27 CAO4 CAO9 CA13 CA33 CA38 DAGG DBG2 DBG5 DBO7 DC01 DC10 DC11 OC18 DC42 EAUG EB07 EB13 EB19 E820 ER22 EK32 EK39 ER38 EB39 EB51 EB56 ECC1 ECC8 EC15 EC54 AFTOO AACAB AACAB AAZIB ABULA AROSS ANDIS ANDIC ANDID AKORS AK218 AK258 AK338 AKSIB AKSS8 ALOSB BAG4 BAO7 BAIGA BAIGB CCOOC CC000 GB07 GB32 GB48 1802 1807 18093 1000 1003 1004 1103 1X06 1L01 41038 8A042 8A092 CB002 CE022 CCC002 DAGS2 DB002 DF012 DCDDZ DHOOZ DKO21 CAO3 CAGE CAGS CALS GALA HAISE MA216 MA406 MA08 WA10 MAIS NAOS PAIA PROS POOS 48026 AAO2 AA11 AA22 BAU1 BAUS BAOS 8802 8808 CA13 CA18 CA26 CA28 CA23 CA34 CA35 CA36 CA39 DAGZ 48044 AA02 AB02 BAI1 BA12 8803 8804 8002 CALL CALS CALS

**CA53** 

.

2

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-275642

(43)Date of publication of application: 25,09,2002

(51)Int.CL

C23C 22/07 B05D 1/36 B05D 7/14 B328 15/08 C09D 5/00 C09D 5/08 C09D185/00 C09D201/00 C23C 22/36 C23C 28/00

(21)Application number: 2001-074919

(22)Date of filing:

15.03.2001

(71)Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

(72)Inventor: YAMAMOTO MASATO

HARUTA YASUHIKO

AKUI JUN

ISOZAKI OSAMU

# (54) COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a coated steel sheet which is subjected to rust preventive treatment with a chrome-free substrate treating agent to take place of chromic acid treatment and phosphate treatment and has excellent corrosion resistance.

SOLUTION: This coated steel sheet having the excellent corrosion resistance is obtained by forming a film consisting of the substrate treating agent containing (A) an aqueous liquid containing at least one kind of a titanium compound selected from a hydrolyzable titanium compound, a low condensate of the hydrolyzable titanium compound, titanium hydroxide and a low condensate of the titanium hydroxide (B) at least one kind of a compound selected from a phosphoric acid-base compound, metal hydrofluoric acid and a metallic hydrofluorate and (C) an aqueous organic high-molecular compound stable at a pH ≤7 on the surface of a substrate metallic material and forming a finish coating film through or without through a primer coating film on the surface treated film.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

502-275642,4 (CLAIMS)

ジーグラグ

OTICES \*

and 1884) are not responsible for any tes usused by the use of this translation.

is document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original

\*\* shows the word which can not be translated. the drawings, any words are not translated.

MS

on 1] On the front face of a substrate metallic material (A) hydrolysis nature litanium pound, a hydrolysis nature thankon compound low condensate. The according containing litenium which at least one sert of litanium compounds and hydrogen peroxide solution is are chosen from hydroxylation thankon compounds chosen from a phosphoric-system compound, metal hydrollucine soit of compounds chosen from a phosphoric-system compound, metal hydrollucine soit of compounds chosen from a phosphoric-system compound, metal hydrollucine soil and a metal hydrollucine soil. And the paint I plate excellent in the corrosion resistance in which the cost by the surface treatment it characterized by containing a stable aquesity organic high molecular compound by seven ss (U) PH is formed in, and it comes to form a fallshing paint film, without minding through nider cost paint this on this surface treatment cost.

on 2.) The paint steel plate according to claim 1 characterized by being the aquosity liquid (A) contains the iterium which a hydrolysis nature titanium pound and which aduosity liquid (A) contains the iterium which a hydrolysis nature titanium pound and and a hydrolysis nature titanium contains and and a hydrogen peroxide lion are made to react, and is obtained under existence of a themium oxide soft in a 1 may 1 m and 1 m an

in GI A paint stool plate given in claim. I characterized by being the lew condensate of the hum manomer containing the radical from which a hydrolysis nature (famium compound tow ferisate hydrolyzes, and becomes a hydroxyl graup thru/or any 1 term of 3. In 6.3 a paint stool plate given in claim. I to which a hydrolysis nature titanium compound is acterized by being a general formula (OR) Ti 4 (the inside of a formula and R being the same of the differing and the alkyl group of carbon numbers. In 5 being shown) thru/or any 1 term of

int section of the aquosity liquid (A) containing, blankin. In 11] The paint steel plate according to claim. I characterized by an aquosity organic high V/www.findlinght.go.jp/cgr-bin/tran.meb\_cgi.gije?urinttp%3A%2F%2Franschpqtt..... 3007/11/12

http://www4.ipdlinpit.gojp/ogi-bin/tran\_web\_ngi-gje?u=http3JAS2F82F8ZFwww4.ipdl... 2007/11/12

JP,2002~275642,A [OLAIMS]

スーツップ

molecular compound (C) being an aquasity organic high molecular compound chosen from at least one sort of resin of epoxy system resin, phenal system resin, acrylic resin, urethane system resin, polyvinyl alcohol system resin, palyalkylene givool system resin, and ciefin-carboxylic-acid system resin.

[Claim 12]. The paint steel plate according to claim 1 or 11 with which the blending ratio of conformations and an aquesity organic high molecular compound (C) is characterized by being the 10 – 2,000 weight section to the solid content 100 weight section of the aquesity liquid (A) containing framew

(Claim 13) A paint steel plate given in claim 1 to which a surface treatment agant is characterized by being the acucsity liquid of PHs 1-7 thru/or any 1 term of 12.

[Claim 14] On the front face of a substrate metallic material, (A) hydrolysis neture thanium compound, a hydrolysis neture thanium compounds and hydrolysis neture thanium and a hydroxylation transium low condensate are made chosen from hydroxylation thanium such a hydroxylation and substrained solution and a hydroxylation transium low condensate are made to react, and is obtained. (B) At least one sort of compounds chosen from a phraphorial and to react, and is obtained, and a metal hydroffluoric soid salt, Aud the surface treatment agent characterized by containing a stable agustity organic high maicoular compound by seven or less (C) PH is applied so that desicoation thickness may be set to 6001-10 micromaters. The menufacture approach of a paint steel plate excellent in the corrosion resistance in which a fluishing paint film is made to form without minding through an under cost paint film on this surface treatment cost after making it sty.

[Translation done.]

JP 2001-275642,A [DETAILED DESOPIPTION]

and IMPUS are not responsible for any ses eaused by the use of this translation.

is document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original

\*\* shows the word which can not be translated.

the drawings, any words are not translated

# ALLED DESCRIPTION

siled Description of the Invention

d of the Invention! It is related with the paint steel plate excellent in corrusion resistance. h performed chromate treatment and rustornafing by the surface treatment agent of the mium free tancer who replaces phosphata processing.

ity further. Mareover, many public engines specify chamate compaunds as the carcinogen to mate treatment and phospheric-acid zinc processing are generally performed, the toxicity of scratton of the Prior Art) Conventionally, as surface treatment to matel bases, such as ooks mium has been a problem. Chromate treatment has requiring great costs, a problem by the andy by making IARC (International Agency for Researchon Cancer Review) into the start. rization of the chromote fune in down stream processing, and a waste-weter-treatment d sheet steel, a time system plating steel plate, and an aluminum steel plate, withough on of the chronic sold from a chemical conversion cost, etc. in the problem of the they are yery harmful matter.

- 3] Moreover, in phosphonoracid zinc processing, in order to perform ninse processing by the e is a problem of waste water treatment, such as a reaction accelerator in a phosphorio-racid mic acid, while there is usually a problem of chroning after phospheric-acid zinc processing processing agent and a metal lon, and the sludge treatment by the elution of the metal los a processed metal
  - oach (referring to JP,53+28887,8) heated at the temperature of 550 degrees C and 150 ~ (2) r than chromate treatment or phusphoric acid zinz processing, the art which the approach it to JPA1~71233.A) of processing in the water solution contaming the surface treatment. 4] After processing in the water solution containing (1) pile aluminum phosphate as arts to solid site, was proposed, and combined the art or these by (3) sodium nitrities, sodium to, the imidazole, aromatic carboxylic acid, a surfactant, etc. is performed.
    - ting a coating on this, and the approach of (2) is inferior in corrosion resistance, and each of baches of (3) has the problem that the corrosion resistance at the time of being exposed to A) However, the appreach of (1) does not have the eneugh adhesion of a coating, when antillent atmosphere of heat and high humidity is inferior.
      - pound silicate coat as the maximum upper layer on this further is known by JP58-224174.A tability and corresion resistance in them, However, since this rust-proofing steel plate had a ng described above. Moreover, the steel plate except this rust-proofing steel plate to a clo 6] Moreover, as a zinc system steel plate which has the coat of the thin film of thickness mal micrometers or less, the rust-proofing steel plate which used the zinc system plating 10-50178,A. and JP.50-50150,A. and this thing has the sugine performance excellent in nate cost, it had the problem of the insurance health side by do mate lon similarly with i plate as the base material, formed the cla male cout in this, and formed the organic s cost is not yet enough as compaign resistance.
        - 1] Mureover, the phosphana-acid compound which did not perhippate in cost formation fa to precipitate as a sludge, and phosphate processing needs to process this sludge as

resistance which performed circulate treatment and nustoroofing by the surface treatment (9008] The purpose of this invention is offering the paint steel plate excellent in compsion agent of the chromian free-lancer who replaces phosphate processing.

industrial waste, and has problems, such as an environmental cure and abandoment processing

invention for the paint steel plate which comes to use the surface treatment agent which comes to bland at least one sort of compennds chosen from the aquosity liquid which contains specific acid, and a metal hydrofluoric gold saft, and an aquesity organic high molecular compound being tienium as a rusmproefer for metals, a phosphurichadd system compound, metal hydrefluoric Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this what attains the above-mentioned purpose.

hydralysis nature thanium compound low cendensate, hydroxylation thanium, and a hydroxylation hydrofluoric acid sait, And the paint steel plate excellent in the corrosion resistance in which the thanken low condensate are made to react, and is obtained, (B) At least one sort of compounds (0010) According to this invention in this way On the front face of a substrate metallis material. oust by the surface treatment agent characterized by containing a stable aquasity organic high least one sert of titanium compounds and hydrogen peroxide solution which are chosen from a molecular compound by saven or less (C) PH is formed in, and a finishing peint film is formed. (A) hydrolysis nature Utanium compound. The equosity liquid containing the litenium which at without minding through an under cost paint film on this surface treatment east is offered. chosan from a phosphoriorsoid system compound, metal hydrofluorio soid, and a metal

by the specific surface treatment agent instead of chroniate treatment or phosphate processing. and can obtain the paint steel plate excellent in comosion resistance by furning a finishing paint Embodiment of the Invention. The paint steel plate of this invention has the description in the front face of a substrate metallic material at the place which forms the surface treatment ocal. film, without minding through so under coat paint film on this surface treatment cout.

[0012] First, the above-mentioned surface treatment agent is explained.

are thosen from the agreemy liquid (A) containing thanism, a phasahoric-sold system compound (0013). The surface treatment agent used for surface treatment agent this invention comtains at least are sort of compounds (B) and the acuasity organic high molecular compound (O) which metal hydrofluoric cald, and a metal hydrofluoric acid sait.

obtained. As this aguisaity liquid, if it describes above, a well-known thing can be aspacially used treatment egent containing thenium is the equosity liquid containing the thanken which at least hydroxylation titanium, and a hydroxylation titanium lew condensate are made to react, and is hydrolysis nature Utanian compound, a hydrolysis nature Utaniam compand law condensate, D0114] The aquesity liquid (A) containing the titanium used by the aquissity (liquid A) surface ons surt of titentian compounds and hydrogen peroxide solution which are charac from a without a limit from the former, choosing it suitably

(6015) The shove-misitioned hydrolysis rature litarium compound is a thankin compound which thanium by resoling with the moisture of water, a steam, etc. Mareover, in a hydrolysis nature has the hydrolysis nature machine coupled directly with tranium, and generates hydroxysation machines or it is the hydroxyl group with which the one section was hydrolyzed, neither is thenium compraind, whether all the radicals combined with blankin are hydrolysis nature

[ above=mentioned ] reacting with maisture like as a hydrotysis nature machine, the radicals (for example, halogen atoms (shirms etc.), a hydrogen atom, sulfate ion, etc.) which form a low= (0010) Although it will not be restricted especially if hydroxylation titanium is generated by grade alkozył group, titanium, and a saft are mentioned, for example,

tombers 1-5 is shown) is destrable. As an alkyl group of carbon numbers 1-8, s mathyl group, an (0017) especially as a hydrolysia nature titanium compound which contains a low-grade alkoxyl group as a hydrolysis nature machine, the tetra-alkoxy titanium of a general formula (OR) Ti 4 (the maids of a formula and R are the same — or it differs and the alkyl group of carbon

i group in property group, an iso-propyt group, in butyl, iso-butyl, sec-butyl, text-butyl, etc. and

turn and a sait as a hydralysis nature maddine, a transum delocide, suffure-acid thansum, etc 8] Moneyver, as a hydrolysis, nature situmium primpound which has the radical which forms nentioned as a typical thing.

hun are hydrolysis nature machines or this low condensate is the hydroxyl group with which lensate of hydralysis nature titanism compounds. Whether all the radicals combined with 9] A hydrilysis nature transum compound for condensate is the above-mentioned for ane section was hydrolyzed, neither is available for it.

r soletions, such as a titanion chloride and soffuncracid titenium, and alkah solutions, such Ol Morsover, the ail thanic soil (hydroxylation Utarium gel) obtained by the reaction of remania and causing alkali of sodium, can also be used as a low condensate.

1) The compound of 2-30 is usable, and as equosity liquid (A) with desirable using the thing oxylation titanum fow condensate / condensation | can use a well-known thing without a especially from the former, if it is the aquosity liquid containing the Maniam obtained by tioned hydrolysis nature thankin compaund low condensate or the above-mentioned -10 within the limits especially whenever (condensation ), whenever (in the abaveng the above-mentioned thanken compound and hydrogen perceids solution react. sitically, the following can be mentioned

2) \*\* The titanyl ion hydrogen-peroxide camples or titanic-acia (pel oxa-litanium hydrets) if solution (refer to JP,83-35419,A and JP,1-224220,A) which adds hydrogen peroxide tion to the get or the soi of water thankin oxide, and is obtained.

3] \*\* The liquid for thanka film formation obtained by making hydrogen penoxide solution aut iom water solution, and the basic solution, and companding trefer to JP-71418,A and te hydroxylation transum gal manufactured from the Etanium chioride, the suffurior-asiti 0-67518.A).

the radical which forms a sait and a soffurionand litanium water solution, and alian solutions. kim gel called an alt titanic acid is settled by making titanium, the titanium chiqnide which egen peroxide solution further, and carrying out decomposition removal of the excessive 4) Morevier, in the above-mentioned liquid for titinis litin formation, the hydraxylation s as annions and caustic alkali of sodium, report. Subsequently, a yellow transparence oos laquid oan be obtained by seperating hydroxylation thenium gel, rinsing well, adding ogen peroxide by the decentation using water.

ion, it becames water and axygen, and decomposes and an excessive hydrogen peroxide and romotecute chain will be in a kind of sol condition divided by lew-molecular as peroxotitanic osity liquid which contains titemam the way things stand. If hydrogen peroxide solution is mulerized by OH comrade's polymenzetion and hydrogen bond, and campit be used as 5) This elititatic acid that decembed above and precipitated is in the gel state giantof to this get, a part of OH will be in a percendation candition, the dissolution or a sed now as aquosity liquid containing the thenium for inorganic film formation.

6) Since this sol contains only an oxygen stem and a hydrogen storn in addition to a thankin. kam oxide, it does not need removal of a certion component required for oprolyses, soch as a tel process and a sulfete, or a halogen component, but can preste the crystalline thankm 2] \*\* Add a hydrogen perceide to the inarganic utanion compennd water solution of a a and it generates only water and oxygen when changing with desicoation or baking to e film with a comparatively high censistency also at lew temperature conventionally.

ium chloride or sulfarre-racid titsmium, and make a \*\* RUOKISO titamium mydrate form. After itun content raw insterial solution at least, and a hydrogen peroxide is made to ect further, mg the precipitate of a pel oxo—itanium hydrate polynier form by leaving or healing the tion which added the alkali to this and was abtained. The solution for thanic-sold ghost ation which remove dissolution components ether than the water which prignates in a is obtained (refer to JP,2000-247638,A and JP.2000-247639,A).

 the equosity liquid (A) used by this invention — the above — although the aqpoint liquid zining the titanium obtained by the well-known approach can be used, the aquosity liquid

JP. 2002-276842,A (DETAILED DESCRIPTION)

ジーダ こじぎ

containing the titanism further coloined by the appreach of adding and manufacturing a titanism compaind in hydrogen peroxide solution can be used it is desirable to use the hydrolysis nature titatrium compound which contains the radical which is expressed with said general formula (OR) numbers 1-5 is strown), and which hydrolyzes and turns into a hydroxyl group as this blanium Ti 4 (the inside of a formula and R are the same --- or it differs and the alkyl group of carbon compound, and its hydralysis nature thankon compound law condensate.

especially 1 = 26 weight section to the hydralysis nature titanium compound a10 weignt section unreacted hydrogen peroxide teints to remain if the 100 weight sections are expeeded, it is not peroxide conversion, chelate formation will not be enough and will carry out nabula precipitate. (these things are only hereafter abbreviated to "hydrolysis nature Utanium compound a"), and DOLO! The miled rate of a hydrolysis nature thankin compound and/or its low concensate at hydrogen-paroxide conversion. If it becomes under the 0.1 weight section by hydrogenhydrogen peroxide schillan has desirable within the linits of the 0.1 – 100 weight section. On the other hand, since active cuygen dangerous during storage will be amitted that an

10030] Although especially the hydrogen-peroxide concentration of hydrogen paraxide solution is compound a can be manufactured by malking hydrolysis nature ilternium compound a react for 10 not limited. It is desirable that it is 3 - 30% of the weight of within the limits in respect of the would content of generation figure related to paint workebility in the case of desing with it. minutes to 20 hours by within the limits with a hydrogen peruzide schiften and a reaction (1003) Moreover, the equasity liquid (A) which coines to use hydrolysis nature Utanium temperature of 1-70 degrees C.

object to which hydrogen peroxide solution was made to react about a presentation and stability. temperature region is generated. Phidroxylation thankin gel used by the conventional process is this hydrolysis reaction and hydrogen peroxide happens near the ordinidence, it is obtained, and partially three-dinancians-ized by Ti-O-Ti association, and this gel assentially differs from the making hydrolysis nature thankun compound a and hydrogen perezide solution react. Hydrolyze thanion compound. Subsequently, it is imagined as what is configurated in the hydroxyl-group content thanium compound which the hydrogen peraxide generated, when the coordination by (9032). The aquiosity liquid (A) which comes to use hydrelysis nature alterium compound a By the chelate liquid with which stability is equal to long-term, yery high preservation in a room with water and a hydrolysis nature literium compound generates a hydroxyl-group content.

manufactured thanium exide dispersion liquid is from – from preferably, Moreover, the appearance particle diameter becomes larger than 10nm (a crack is produced in 1 micrometers or more), it is are obtained. At less than 80 degrees C, orystalization of idamium oxide does not fully progress. (0000) The litanium exide dispersion liquid containing the utrafine particle of the thanium exide compound a when Heat-Treatment or autoclave processing was performed above 30 degrees. O Thus, the renge of 18nm or less of particle diameter of a itleminm oxide uitrafine particle of the of these dispersion liquid is a translucent-like thing. Since film fermation nature will fall if this which crystalized the equesity liquid (A) which comes to use hydrolygis nature thankin not desirable. These dispersion liquid can be used similarly.

form the precise (funium axide film which was excellent in eithesion with itself by heat-treating (0034) The equesity liquid (A) which comes to use hydrolysis nature titanium compannd a can at spreading desiccation or low temporature into a steel plate ingredient.

(0035) Especially as near-treatment temperature, it is desirable to form 200 degrees C or less of Wainlym exide film at the temperature of 150 degrees C or less, for example

the sitanium oxide film of the annyphous substance (annyphous) which contains a hydroxyl group [5036] The equosity liquid (A) which comes to use hydrolysis nature literium compound a forms a little with the above-mentioned temperature.

2037] Moreover, since the transum oxide dispersion liquid which carried out heat-frestment of (8638) in this invention, the squasity liquid (it abbreviates to "squasity liquid (A-1)" hereafter) 80 degrees O or more can form the crystalline thankan dxide film only by applying, they are useful as a coating material of the ingredient whose heat-treatment is impossible

2002/11/12

1/ / www.k.ipdl.inpit..go.jp./cgi--bin/train\_web\_cgi\_ejje

he same --- or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1--5 is shown) as a hydrolysis relysis nature litanium compound a) and which hydrelyzes and turns into a hydrexyl group, essed with the above-mentioned general formula (OB) Till (the inside of a formula and R re titenium compound and/ar a hydrolysis neture titanium compound law condensate its hydrolysis nature thankin compound low condensate.

If The shore-mantioned thankin oxide sols are a nor-fixed form thank and a sol which the asa tilenia partiele distributed in water (aquosity, organic solvents, such as an alcoholis an and an alcoholic ether system, may be contained if needed)

ses G or more, at least. As hydroxul of thin titenium oxide. TKS-201 (the TAYCA [ CORP. ] form thank set and this thanken solde aggregate which distributed in water blanken oxide sitarry), for example, and is obtained as this titarium oxide sol. (2) What hydrolyzes organic him compounds, such as a thankun alkoxide, and is obtained, (3) What calcinated the non-P. make, a trade name, anatase crystal form, mean particle diameter of 6mm). TA-15 (the er. What hydrolyzés \*\* titaniun solutions, such as (1) sulfuric-aold titanum and sulfurictalitation temperature of anatase, for example, the temperature of 400 degrees  $\mathrm{C}=500$ an Chamistry company make, a trade name, aretase crystet form), \$15-11 (the labihara 0) As the above-mentioned transmit axide sol, a well-known thing can be used from the llusted this thing in water can be used. Baking of an amarphism thanks can transform an tions, such as a Utamiam tetraphioride, considered as the anatase Utamian particle, and phism thanis to an anstaze med fitsnis, if it calcinates at the temperature beyond the egates, such as what hydrolyzes or neutralizes and can obtain halogenation bitanium syo [ Kaisha, Ltd. ] Kaisha, Ltd. maka, a trade hama, anatase orystal form), etc. are figured.

If the weight ratio of the above-mentioned dranton cade sol at the time of using it in order e sofs, such as stability and photoreaction nature, will not be seen if a weight ratio becomes erably. Since film formation nature is inferior when the effectiveness which added titanium nun hydrogen-perande reaction: --- 1 / 99 -- 99/1 --- it is 90/[ about 10/90 -- ] 10 range aka hydrolysia nature titanium compound a and hydrogen peraxide solution react, and a than 1799, but 8971 is exceeded, it is not desirable,

desirable within the limits of the 0.1 - 100 weight section, especially 1 - 20 weight section to lydrolysis nature thankim compound all weight section at hydrogen-peroxide conversion. If comes under the 0.1 weight section by hydrogen-peroxide conversion, chelste furnation will jarous dyring storage will be emitted that an unreacted hydrogen peroxide tends to remain if 2) The mixed rate of hydrolysis nature dicinum compound a and hydrogen perceide solution re endugh and will carry out natura precipitate. On the other hand, since autive uxygen

3) Although expecially the hydrogen-paraxide concentration of hydrogen paraxide solution is imited, it is decirable that it is 3 - 30% of the weight of within the limits in respect of the 100 weight sections are exceeded, it is not desirable.

4] Moreover, apposity liquid (A-1) can be manufactured by making hydrolygis nature thankin vates a hydroxyf-group content titaniam compound. Subsequently, it is imagined as what is pound a react under existence of a titamium uside sol for 10 minutes to 20 hours by within i, very high preservation in a room temperature region is generated. Hydroxylation titmnium the coincidence, it is obtained, and the chelate liquid with which stability is equal to long~ rrated, when the coordination by this hydrolysis reaction and hydrogen percylde happens. ogen peroxide solution Hydrolyze with water and hydrolysis nature titanium compound a gurated in the hydroxyd-group confeat titamism compound which the hydrogen peroxide limits with a hydrogen peroxide solution and a reaction temperature of 1-70 degrees C. content of generation liquid related to paint workshilly in the ease of dealing with it. 5] Aquosity liquid (A-1) by making hydrolysis nature titanium compound a react with

JP.2002-275642.A [DETAILED DESORBHTON]

and this get exsentially differs from the object to which hydrogen peravide solution was made to react about a presentation and stebility. Moreover, a condensation reaction comes to prevent occurring and thickening in part by using a fitanism oxide sol at the time of composition. The reason is considered to adsorb the front face of a tilanium oxide sol and for a condensation reaction voject to prevent macromoleculer ization in the salution condition.

treatment or autoclave processing was performed above 60 degrees C are obtained. At less than 80 degress C, crystellization of thanium axide does not faily progress. Thus, the range of 10mm oxide dispersion liquid is 1mm – form preferably. Moreaver, the appearance of these dispersion or less of particle deneter of a fitanium oxide citrafine particle of the manufactured thanium beconses larger than 10mm (a crack is produced in 1 micrometers or more), it is not desirable. (0048) Moreover, the stanium oxide dispersion liquid containing the ultrafine particle of the liquid is a translucent—like thing. Since film formation nature will fall if this particle dismeter thanism oxide which crystalized the equipsity liquid (A-1) containing thankin when heat-These dispersion liquid can be used similarly.

[0047] The aquesity liquid (A=1) containing thenium can form the precise themium exide film which was excellent in adhesion with itself by heat-treating at spreading desiccation of low temparatura into a steel plate ingredient.

00/48] Especially as heat-treatment temperature, it is desirable to form 200 degrees C or less of thanken oxide film at the temperature of 150 degraes C or less, for example,

(0048) The aquosity heind (A-1) containing the man the chanium oxide film of the anataze storage stability, corrosion resistance, atc. as equosity liquid (A) of this invention, it is desirable compound a especially, and squasity liquid (A-1) have the engine performance expellent in (9050) Since the shove-mentioned aquively liquid which used hydrolysis nature titanium which contains a hydroxyl group a little with the above-martianed temperature.

liquid (A) containing the above-mantianed titanium if nasded. As an additive, a mica, tale, a silica, a baryta, ciay, etc. can mention as an example a titanium oxide sol, titanium oxide poorden, etc. [0051] Addition distribution of other pignents and sols can also be carried out at the aquosity which are marketed.

[0052] The compounds which are the (B) components of (Compound B) surface treatment agent. are at least one sort of companies andeen from a phospheric recid system companied, metal hydroffwaris axid, and a metal hydroffwaris acid salt (0053) As the nitore-mentioned phosphorio-soid system compound, condensed phosphoric soid, Fort metaphosphoric acid\_a 2 \*\* phasphoric acid, diphasphoric acid, a PIRO \*\* phasphoric acid, forthophosphoric acid), and a phosphoric-soid dedicative, and these salts, the Tripos phosphoric acid, a tetralin acid, a hexalin acid, and a condensed-phospherioracid denivative, are memicoed, iffilium, sódium, a notassium, and ammonium 1 or an inarganie alkeli compound is mentioned, for phosphoric acid, triphosphoric acid, the following \*\* phosphoric acid, hypophosphoric acid, the example. Furthermore, it is desirable to use what has solubility in water as a phosphorior-and Moreover, as an alkali compound which forms the above mentioned sait, organic [, such as a a pyrophosphoric acid, a meta~\*\* phospirorio acid, a metaphosphoric acid, a phosphoric acid for example, these compounds — one sort — or two or more sorts can be used, combining these selts, etc., such as monorphosphoric acids, such as a \*\* phosphoris soid, a strong

. (1908). Especially es a phosphorier and system compound, since a sodium pyrephosphate, sodium structure aniong both when the acid phosphorio-acid radical ion combined with this phosphoriotripolygikosphate, tetralin acid socium, a metaphospharic acid, metaphosphoric-radid anmonium, stability of the paint, or the rust-proofing nature of a paint film, it is desirable to use this thing. hexametaphospheric acid sodhum, etc. demonstrate the effectiveness excellent in the storage phospharic-acid system compound containing the above-mandoned thenium forms complex (9000) in this invention, it is thought that the compaund of the aquosity liquid (A) and the said system compound configurates to thanken for.

ordinary temperature (20 degrees C) by only mixing both component for for about 5 minutes to [888] moreover, the thing for which such a reaction can react easily, for example, is laft in

ned by the conventional process is partially three-dimensions-ized by 11-0-71 association.

2003/13/15

t. I hour — moreover — the cass where mixture is overheated compulsority — for exampla; ion fluoridation saft, \*\*\*\*\*\*\*\* etc. can be mentioned, for example. As what forms the saft i.30- it can heat for I for / about 1 minute./ ~ I about 30 minutes at about 30 degrees C. lengd, a potasstum and sodium are desirable and tirgonium potassum flugrida. Huniam shueric acid, ttaniun hydrollucre seid, slicollucre seid, a zirceniem lueridation selt, a 1) As the abave, metal hydrofluchic soid, and a metal hydrofluchic sold saft, zhrophum ssium fluoride, sodium silicofluoride, potassium silicofluoride, etc. are mentioned as an stal hydrofluorio sold, although soldium, a potassiom, a lithium, ammonium, etc. are iple especially, for example.

6) The number of a phospharic and system compound, metal hydrofluone acid, and metal ion, especially the 10 - 200 weight section to the solid content 100 weight section of the sing ratio of coal of a compound (B) has desirable within the limits of the 1 - 400 weight officeric acid selfs is one, or two or more sorts can be mixed, they can be used, and the sity figural (A) containing Efferitum.

3) An equesity organic high molecular compound (C) is blended in addition to the component uding the abnormalities of thickening or gelation in water at seven or less PH, it can use a e. If the organic resinous principle dissolved or distributed candenses an equality organic molecular compound (C), and it sedments and is excellent in the stability of the aquosity is the aquesity organic (high-malscular-compound C) surface treatment agent described i of the erganic high molecular compound (C) itself which does not have a possibility of sistems thing from the former.

Of What has the grestell of water solubility, water-dispersion, or enadsion nature can be used perdently specifically Aqueous-rizing and the functional group which can carry out Empisture recepted. A part or all of those functional groups if it is acidic resin loadboxyl group content s, such as en acetic acid and a lactic acid, what was neutralized by mineral acids, such as a Fetal), etbanolamina, anine compound (, such as triethylamine, ); --- squeous annonia; if it a squesity argaine figh molecular compound (C). An eigenic high molecular compound can ter initing for example, a hydroxyi group, a carboxyl group, an andro (mino) radioni, and a erformed in water from the former as aqueous-tang, decentralization, and an approprin of te radical .... The thing and need containing at least one sort, such as a phosphine radical. ng it emulsion-ize using a well-known approach. As an organic high molecular compount, ovide, and a potassium hydroxide, and basic resin (amino-group content resin etc.) Fatty e thing neutralized with alkali-metal hydroxides, such as a littium hydroxide, a sodium whorks acid, can be used.

1] As this aquosity organic high malecular compound (C), apoxy system resin, phased system class making polyamine, etc., and the hatimine-izad 1st class proins group as a cation system pound, an addition product (for example, refer to U.S. Pat. No. 3984299 specification), epoxy. 4012438 specification), the etherlication resultant (for example, refer to JP,59~43013.A) of ly resin for example, or an addition product with polyantine (for example, refer to U.S. Pat. re-mentioned epoxy system resin; modified epoxy resins; such as acrylic denaturation and pound with the 1st class Monod or polyanine, the End class Manad or polyanine, the 1 or , the resin that has polyoxyalkylene chain, polyvinyl alcohol, polyglycerin, a cerboxymethyl poxy compound and the hydroxyl compound which has the kethnine-ized 1st class anino 2] The cation system epoxy resin which comes to add an aming to an epoxy resin as the t, actylic resitt, urettiane system resin, deliar-carboxylic-sold system resitt, nybn system lose, a hydrixymethyl pellitione, hydroxyethyl pellitipse, etc. are mentioned, for example. hans denaturation, etc., can use it suitably. The 2nd class Menod who has an epoxy

be elitained by the reaction office example, a polyphenol compound and EPIRURORUAN dime pounds. As a polyphenol compound For example, soliew (4-hydroxyphieleyl) -2, 2-propane, 4, The above-mentioned epoxy compound has number average molecular weight within the s of 400-4,000, especially 800-2,000, and 190-2,000, and the thing that is especially within limits of 400+1,000 are suitable for weight per epoxy equivalent. Such an epoxy compound k-disdour kennadisione A seren (4-bydrasydnein) -1, 1-ethine a seren (4-

JP.2002--275642,A [DETAILED DESCRIPTION]

ベーダムン8

terrapod (4-hydroxyphenyl) - 1, 1, 2, and 2-ethene, 4, and 4-dihydroxy diphenylsullone, a phenol hydroxyphenyl) -1. 1-isobutano. A screw (4-hydroxy-tert-budghenyl) -2. Z-propano. Bist2hydrazy naphthy) methana; 1, 5-dindroxy naphtalana; Bis(2, 4-dhydroxy phenyll methane; novolsk, s cresol novolsk, etc. are raised

suttably. At the above-mentioned phenol component which is a start raw material 2 functionality compound A phenol, m-crosof, m-sthylphend, 3.5-xylend, m-methaxy phend, etc. can mention phenolic compound, 3 functionality phenolic compound, the phenolic compound of four or more tert-butyfahenni, p-ethyfahenni, 2, 3-xylend, 2, and 5-xylendi etc. as a 3 functionality phenolic catalyst, and made aqueous addition and the high molecular compound which is made to carry functionality, etc. can be used. As a 2 functionality, phenetic compound or presol, provesal, pr out condensation and is obtained as the above-mentioned phenol system resin can be used bisphered A. Bisphenoi F. stc. as a 4 functionality phenolic compound. The number of these (0084) What heated a phenol component and formaldehyde under existence of a reaction phenolia compaurids is one, or two or more sorts can use them, mains,

[8065] As the above-mentioned sorylic rash), the homopolymer with the radioal of the hydrophilic polymerization, and is deneturalized and obtained in peutralization, the equosity-ized resin, or monomer cepolymerizable in addition to this, etc., are mentioned, for example. These are an property of a carboxyl group, the annua group, a hydroxyl group, etc. of a monomer or a ospolymer, the copolymer of a moriomer with the redical of a hydrophilis property and a emuision polymentation, a suspension polymenzation, or resin that carries out solution this resin if needed.

Nitrogen-containing alkyi (meta) scryista, auch as N and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate and dinethylaminosthy (meta) scrylamide, Arunatio series nitrogen-containing monamers, such as a M-butaxy methyl (meta) scrylamide, N. and M-dimethyl (meta) scrylamide, Polymerization nature N-t-butylamino ethyl (meta) sovjete; Acrylanide, Metheorylamide, N-methyl (meta) sovylamide, knethyl (mata) scrylamide, Nimethyld(metils)acrylamide, Nimethoxymethyl (mata) acrylamide, scid, a maleic acid, a maleic smydhide, a crotonic acid, an taconic acid, etc., can be mentioned. (1066) As the above-mentioned carboxy group content monumer, an earylic acid, methanrylic amidesi?-vinybyridinos, such as M and M-dimethylaninnpropyl (meta) acylemde, N, and M-[0063] As a objequer-containing monamer, A and Windimethylamingethyl (meta) sorylate. I winyl-2 reprodidence and 4-vinyleprodence allylandne etc. is mentioned

polymenization of the epsilon-caprolactions to the monaester ghast with polyhydric alcohol and menochrome (meta) acrylate, the monuester ghost; above-mentioned polyhydric silpohol with a U088] As a flydrozyfrgroup content monamer, the compound which carried out ring opening acrylic acids, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, 2, 3diliydroxy butyj (meta) acrylate. 4-hydroxy butyl (meta) scrylate, and polyethyjena-rgłycol methaerylic acid and an appliq acid, or a methacrylic acid is mentioned.

[8089] As a monomer, in eddition, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) scrylate, n-propyl (meta) (meta) soryiste of the carbon numbers 1-24, such as tridecyl (meta) acrylste, octadecyl (meta) of these compounds in one, or they can be used combining two or more soits. In this invention, acryliate, issupropyl (meta) acryliate, n-baryl (meta) acryliate, isobutyl (meta) acryliate, tert-batyl soryiste, and isostesry (meta) acrylate; styrene, vinyl acetate, etc. are mentioned. The number (mata) aunylata. 2-ethyliaxyl acrylata, montyl (meta) acrylata, jaunyl (mata) acrylata, Alkyl aprylate (meta)" means aprylate or methaprylate.

0070] As the above-mentioned arethane system resin, the nood is socopted in the polyurethans JP.49-988.B. JP.49-23104.B. UP.50~1502.LB. and JP.53-29176.B. As an approach of distributing or dissolving adjungthane resin undergater in stability. The following approach can be used, for which consists of polyol and disocyunate, such as polyester polyol and palyether pulyel. Diel, distributed or dissolved in stebility can be used suitsbly, and a well-known thing can be used Chain expanding is carried out under existence of the chain expanding agent which is a low underwater videly (for example, JP,42-24182,8 ---) Refer to JP,42-24194,8, JP,42-5118,8, molecular weight compound with two or more active hydrogen, such as domine, what was

2071] (I) How to give a hydrophilic property, and distribute or dissolve undergater by self-

2003711712

ts, suctions ac oxime, alcolod, a phenol, a menospitar, an amine, and spalian bisulfits, using an sitier and machanical shearing torce. How to this with water / emulsifier / chain expanding 2) (2) How to distribute compulsarily underwater the polytic editine polytics which blocked. t the unethane polymer which furthermore has an end isocyanate redical, and to perform noblication and macromalecule quantification to coincidence using mechanical shearing obysietiane pelymer or and isocyanate radioal which the reaction completed by block

rethans main rew material, and distribute or dissolve in water underwater as meltable 3) (3) tion to use the nater-actuals polyni like a palyethylene glycol as polyni of a

4] Abaut the above-mentioned distribution or the dissolution approach, it is not limited to ingle approach by the above-mentioned polyarethane system resin, and the mixture ned by each approach can also be used for it.

3) As discovanate which can be used for composition of the shove-mentioned polyurethane thosy -4. if biphenyline d-navyanata, p-xykhene disocyandta, m-zykylene disocyanata, 1, SOSHIANATO methyl) oydonexanona, 1, 4-(8 SOSHIAMATO mathyl) cyclohaxanona, 4, a eastmethane disoppanets, imphenylene disoppanets, 2, 4-naphthalene disoppanets, 3, the Joned 2. 4-tolylene dispoyanate, 2. 8-tolylene dispoyanate, bexamplinhene dirispoyanate, syanata 2, 4-tolylene discoyanate, 2, 6-tolylene dissoyanate, p-phenylene discoyanate, konad Specifically Haxamethylane dirisocyanate. Tatramathylene dirisocyanata, 3, 3 SOSHIANATO cyclohexenore, 4. 4 - methylenebis (cyclohexyl isocyanate), Isophorma. an resin The dispoyanate of anomatic series, on alloycle group, and sliphatic series is methyl "4. 4"-biphenylene driencyanate, 4. 4"-bahranylane dirisacyanate, etc. are aspecially isophorane discoyanate are [ anong these ] devinable.

s) and super FREX 100 --- said --- 150, this F-3438D (all are the Dai-Ichi Kogye Selyahu Co. 6] as the commercial Rem of the above-mantioned polywethane system resin --- hide run 330 --- said --- FW-340 --- said --- FW-350 (all are the Dainippon Ink & Chemicale, Inc. make), etc. can be mantioned.

d full saporification polyvinyl alcohol whenever ( saporification ) especially, and it is suitable piny alcohol whenever [ sepantification ], and it is desirable that it is 95% or more of the so-?] As the above mentioned polyvinyl alcohol resin, it is desirable that it is 87% or more of 3) The blacking polytoxy alkylene glycal välich what has a polytoxyethylene chain er a monther average molecular weight is within the limits of 3,000-100,000.

Soned polyoxyethylene chain, and the above mentioned polyoxypropylene chain combined in oxyalkylene chain, for example, the polyethylene gycol, the polyprocysme glycol, the sboveoxypropylene chain could use suitably as rean which has the above-melitioned shape of a block can be mentioned

9] As the above-mentioned defin-carboxylio-acid system resin, water-dispersion ( at least. iane and a propylene, and polymerization nature unsaturated carboxylic acid I \*\* and resin turated compound to the dispersion liquid of this copolymen, and comes to construct a sort of ] or water soluble resin anosen from two sorts, capalymer ( of olefins, such as hich adds and carries out the emulsion polymerization of the polymerization nature se in a particle further, can be used.

0] The above-mentioned copolymer \*\*s are one sort of an diefin and unsaturated carboxylic copulymen \*\* it is suitable that the content of this unsaturated carboxylic sold is 5 - 40% of such as an acrylic acid (meta) and a malkin acid, or tive sorts or more of copalymens, in reight of within the limits preferably three to 80% of the weight, and the acid radical in a olymer cen be distributed in water by neutralizing by the alkali.

1) The above-mentioned resin \*\* is bridge formation resin which adds and carries out the ision polymerization of the polymentation nature insaturated companied to the water ersion of copolymen 44, and comes to construct a bridge in a particle further. As this

nedzation nature unsaturated compound, the vinyi monomers enumerated, for example by

JP.2002--276542,A [DETAILED DESCRIPTION]

10/13 4 ---

explanation of said nater-dispersion or water-soluble acrylic reals are mentioned, and one sext or two sorts or more oan be used, choosing their suitably.

section from points, such as the stability of Hquid, and sittimoorrosivensss, to the solid content desirable within the limits of the 10  $^{-}$  2,000 weight section, especially the 100  $^{-}$  1,000 weight The blending ratio of coal of an aquasty organic high molecular compound (C) has 100 weight section of the actionity liquid LAI containing thanken.

1080] Since a surface treatment agent serves as a stable hous in nectrality or an acid field. especially its PHs 1-7, especially range of 1-5 are desirable.

antimicrobic ngant, rust reredens (a taming acid, phytic acid, benzotriazol, etc.), a color pigment, an extendar, and a rust preventive pigment, can be contained if needed in addition to the above-(0084) in a surface treatment agent, pigments, such as a thickener, a surface active agent, an mentioned companent.

hydrophilic solvents, such as a methanol, ethanol, isopropyl slochol, an ethylene glycol system, (9085) Moreover, it can be diluted and used for a surface treatment agent if needed with and a propylene gycol system.

(0088) Next, the paint steel plate of this invention is explained to a detail.

alloy piating steel plate currently sold by the trade name of "gal barium" and "Galle Hwang"), an plate this invention it is not restricted and only relied sheet steel, a hot-dip zino-zosted oarbon stast sheet, an efactrolytic zinc-coated carbon steel sheet, an iron-zinc alloy plating steel plate, ahariarum disting steel diste, an eluminum pints, sto. can be mentioned. Moreover, although the (0088) The front face of the above mentioned substrate matallic material is made to apply and (VOB1) Especially as a substrate metallic material used for the paint steel plate of paint steel a nickeirzinc alloy diating steel piate, an aluminumminc alloy plating steel plate (for exemple, non-processed thing is usually suitable as a substrate metallic meterial, even if it uses it for what performed distribud conversion, such as chromate treatment, phosphone-sold-zine processing, and compound exide-tim processing, there is especially no problem. dry said surface breatment agent, and a surface treatment poat is formed.

[0089] A surface treatment agent can be painted on a substrate metalic material (assembled) by the method of application of itself known, for example, dip coating, shower paint, spray painting, conditions from which a material attainment maximum temperature becomes about 60~250 roll coating, electropainting, etc. It is suitable for the desicoation conditions of a surface treatment agent to make it usually dry for about 2 seconds to about 30 minutes on the

range of 0.1-3 micrometers is usually desirable 0.001–10 micrometers. If engine performance, such as corresion resistance and a water resisting property, is inferior when set to less than (8086) Morsover, especially as desingation cout thickness of a surface trastment agent, the 0.001 micrometers, and it exceeds 10 micrometers on the other hand, since the surface treatment film will break or workshifty will fall, it is not desirable.

above-mentioned auriace treatment odat. What is necessary is for there to be especially no limit water genetype costons, a fine-particles maid coating, etc. from the hardening method, and from the appearance of the paint film obtained by appiying a conting constituent and bying, although (0001) A finishing paint film is covered without minding through an under cost paint film on the by the class of the primer and top cost, and just to select it suitably according to the purpose. it can classify into a coloring coating a metallic paint, a clear coating, etc., it can use all for a [0093] Furthermore, organic coaking which has functionality, such as lubricity and fingerprint appreaches, such as two quart 1 BEKU, two quart 2 BEKU, and three quart 1 BEKU, and may proof nature, is addition to the top part aiming at the usual beautiful decoration can also be For example, a conting constituent is baked on the solvent moid conting from the gestalt, a hardsning mold casting, a photo-curing meld coating, an air drying coating, stc., again. {0092} Altricogit a finishing paint film may be an one quart. (BEKL) mold, it can use known form a finishing paint film through a middle-coat paint film on an under coat paint film. applied as fedulum.

(ROM) What is recessery is to be able to use the object for building materials, the object for rousehold electric spakences, the object for automobiles, the object for cars, etc. for the

2007/11/12

lar things, such as a precent paint, steet plate, relicoating, surtain flow coating, etc. are used cation of a paint steel plate that there is aspecially no limit in the application which is using went weel plate conventionally, and just to select paint of the pinner and top cost suitably the configuration of the application and a costed diject etc. For example, when a spray, a it, electrodeposition, etc. are solkable in painting to what was febricated, and pointing to

ict of the inventions it is thought that this invention produces the following effectiveness having the shove-mentioned configuration.

etc. act as a metaled etching agent, and, on the other hand, with the aquesity liquid (A) and ectured, and a paint steel plate with yery high anti-corrosiveness and endurance is obtained rtion for example, by painting and heating to metal bases, such as a steel plate, and forming aquosity organic high molecular compound (C) containing titanium it excels in adhesion with h constitutes a surface treatment agent, metal hydrofluoric sold, a metal hydrofluoric acid rface treatment coat The phosphorie-acid system compound which is the (B) component sterial. That in which an oxygen penetrable and steam penetrable snall coat is formed is if The surface treatment agent which has the shove-mentioned configuration in this

mate) Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is nple of manufacture manufacture. I titanium tetrachionides of titanium system aquosity liquid 30 cc, with distilled water, and hydroxylation thanium was settled. With distilled water, len or ained still more concretely. Hareafter, the "weight section" and "8 of the weight" are meant 8) Aquedus ammonia (1.9) was drapped at the solution which set five or of 60's substans of ium system aquosity liquid (A1) of 2% of solid centent with the viscosity containing thanium % solutions of hydrogen peroxide solution was added, they were stirred after washing, and section" and "k", respectively. This arcention is not restricted to the following examples. silow translucence was obtained.

ur. It riped at 25 degrees C after that for 2 hours, and blankin'i system aquosity liquid (A2) of ufacture 2 tetrapod iso-propoxytitanium 10 section, and the iso-proparol 10 section ] it for 9) it was dropped agitating at 20 degrees O in the mixture of the 30% hydrogen-peroxidetion 10 section and the deposited water 100 section having covered ( of the example of f solid centent of yellow transparence which is viscous for a while was obtained

ufsoure conditions using tetra-rr-butoxytitanium instead of the tetra-riso-propoxytitanaim of 0) Trianium system asposity liquid (A3) of 25 of solid content was detained on the same

ufacture conditions using the trimer of tetra-isc-propoxytitanium instead of the tetra-isaexample of manulacture of example of manufacture 3 ttumium system aquosity liquid (A2). exytitanism of the example of manufacture of example of manufacture 4 titunism system 1) Thankon system alposity liquid (A4) of 2% of solid content was obtained on the same

2) in the example of manufacture of example of manufacture 5 thanium system advosity d (A2), hydrogen peroxide solution was drapped over 1 hour at 50 degree C of extrem 3

[3] The example of manufacture 8 Utanisin system water solution (A3) was heat-treated at s, it riped at 00 more degrees O for 3 hours, and thankum system aquosity liquid (A5) of 2% olid content was obtained

agrees C for 6 hours, and thenbun system aguesity liquid (A6) of 2% of solid centent with slucent white yellow was obtained

ions (solid content). The 30% hydrogen-paraxide-solution 10 section, and the delanized water the isonpropand 10 saction was dropped agitating of 10 degrees 0 in the mixture of the five d at 10 degrees 8 after that for 24 nours, and titerium system equesity liquid (A2) of 2% of 4) The mature of the example of maintacture 7 tetraped sor-propoxylitanium 10 section section having TKS-applied it for 1 four (the TAXCA CORP, make, transion oxide sof). It, I content of yellow transparence which is viscous for a while was obtained.

is in the 4 thu openings fash of it equipped with exemple of manufacture manufacture 8

JP 2002-275642 A (DETAILED DESCRIPTION)

にんり ベージ

and colonless resin solution of the acid murber 67 [ about ] will be obtained for conversion about section, and the scrylic-scid 24 section. It is the ofter ( dropping termination ) said temperature, and it a reaction is continued for further 5 hours, about 63% of solid content and the transparent the sorytic resin water dispersion (C1) of 30% of solid content was obtained by fully stiming after the atyrene 15 section. About 2 hours is required and dropped with the catalyst which consists 100%. The dimetrylamina ethanal 108 section was mixed to this resin solution 500 section, and adjusted to 83 degrees C. The ethyl acrylate. HO section, the methyl methacrylate 68 section, of the 2 and 2"-stable (2, 4-directly) WARERO eith) 6 section the moremer mixture which thermometer of acrylic resin, \*\*\*\*\* the condensator, and the dropoing funeal Plut in the isopropyl alcohol 180 section and the temperature after a nitrogen purge and in a flask is consists of the Myr-butoxy methylaciylamide 15 section, the 2-hydroxyethyl acrylate 38

lighed dropping equipment, whening heating was carried out and it dissolved in it at nomegeneity. It was obtained by inciding at 120 degraes Caffer dropping termination for I luars, and completing weight 3,750) 1,880g (0.5 mols), and 1,000g of mixed solvents of methyl isobictyl ketons / xylens temperature was haid at 70 degrees C. The amine modified epoxy resin of 86% of solid content 78g isolated preparatively to liquid dropping equipment was dropped. In the meantime, reaction cooled to 70 degrees C after that, and for 30 minutes was required and M impropancil amine =1 / 1 (weight ratio) to the reactor equipped with the example of manufacture manufacture 9 s resolver. The series mostlied epoxy resin water dispersion (C2) of 30% of solid content was obtained by mixing 88% of formic acid 25 section to 1,000s of obtained resin, and fully stirring stiring equipment of an arme modified epexy resin, a ratiox condenser, a then maker, and (0106) After adding Epicoat 1009 resin (epoxy resin by shell chemistry company, molecular after sching water.

(0167) The manufacture surface trestment egent S1 (for exemples) of a surface treatment agent

The 2% situation system agreestly liquid (A1) 50 section, the 20% zinconjum hydrofluoric actid 5 saction, the 30% acrylic resin water dispersion (C1) 10 section, and the delenized water 35 section were transled, and the surface treatment agent 31 was obtained.

treatment agent \$2-311 (for examples) and surface treatment agent 141 - 143 (for the examples 0103) Each surface treatment agent was obtained like the example of manufacture of the above-mentioned surface treatment agent SI except the combination shown in surface of a companisors) table 1.

01097

Table 1] Brirkelenousse

	æ	Ĭ	***	3	Γ		_	~	[2	-	_		~	_	e e		_	*
11/2/20	ï		-	-			-		-	13.		-		1			i i	*
15.	3	÷							-				ë.				े	*
	5							×									*	*
	8						Š		ि			·		3				****
	Ş.,												×					3
	6.5																8	-
	ŝ			À						3					×			2
	36		i.						12									
		Ÿ											3					
	Ž.											٠					2	
	7																×	
	Š									.:				÷			ŝ	
	ž,												27					
														(2.3)		X.		
					- 1	Ų.	Ü		1	N.				*		3		
	425		000		×	: ·		4		1.00			8			è		
	8.3		X.		ξ. 33-	K.	÷.		5	390		3	×		3	C.		
	200		28.83				3	\$		36.33			736	333	Ş	**	ĵ.	
	7	i.		3			2	63		8	-		23	50.				
Ł.,					K	æ,	ž.	8	V.	Ž.	e.							į

[0110] Qfrina of the creation method-of-application (1) examples 1-11 of a test color oard and the example 1 of a companison – 3 board thickness and the surface treatment agent which shows the electrolytic zinc-coated carbon steel sheet of plating coating weight 20 g/m2 of one

http://www.web.udl.mpit.go.jg/ogi-bin/tran\_web\_ogi\_ejje

which PMT (the highest attainment temperature of a steel plate) becomes 100 degrees 0 is rosting thickness might be set to 0.3 micrometers, and it goold be furned on the conditions scontis, and each test color sard was created. Subsequently, on each obtained processing. unaters, and it could be burned on the conditions which become PMT120 degree C in 20 bound-ized resin liquid) was painted so that desiccation thickness night by set to 3 , KOSUMA 2050 (the Kansai Paint Co., Ltd. maha, a trade name, so acrylic / silica in the abovermentianed table I on it after cleaning were painted so that nds, and each test panel was created.

med test color card. The test result is shown in the after mentioned table 2. The trial was ij Contosion resistance and adhesion of the upper paint film were examined to each irmed according to the following test method:

in which generating of white rust is not accepted : for generating extent of less than 10% and / generating extent of less than the or paint flan area, and crysiste rust / area / the or more ite nest, generating extent of less than 50% and evolute rust is Egenerating extent of white Hed to 22011 was performed till 240 hours, and the following criteria estimated extent of 2] Corrosion resistance. To the test coior cand which camed out the seal of the edge perpart and Hashmade surface part of a best votor card, it is JIS. The soft spray test ust of the paint film side at the time of 120-hour progress and 246-hoor progress.

paint thin I SOS or more of paint thin area in 10% or more of paint thin area.

3) Adhesion of the upper paint film It peinted so that designation thickness might became a color card with 30 micrometers about Amylao #1000 White (the Kansal Paint Go., Ltd. make. ið White (the Kansai Paint Ce., Ltd. make, heat-ouring mold zoryho resin coating, white), and y direction each which reaches a base with a knife was put into the paint film side in a grid scation thickness might become a test agior cerd with 30 micrometers about serious kuron ees C, and the top cost plate "I was obtained Mareavar, independently, it painted so that If the top coat plate "I and the top coat plate "2 which were obtained, the blamish of II orn, and 100 grids of Iran angle were created. The following writeria estimated extalistion nt of the upper paint film at the time of sticking celliphane adhesive tape in this squares. uid be burned for 20 minutes at 150 degrees 6, and the top coat plate -2 was obtained neuring mold alkyd resin positing, white), and it could be barned for 20 minutes at 130 ion, and removing a tape in an instant.

in which 3-10 exteriations of the cusper paint film 1-2 exferitions of the broper paint film screpted to be existinglied of the upper pant film are not accepted to be at all are gred I ten or more exfoliations of the upper paint film are accepted.

2 2 2 2 2 2 2 2 2
2 0 0 0 0 0 0 0
2 × 2 × 2 × 2
2 % 2 % 2 % 2
2 % % % «
x * * *
x × ×
×
æ
The second secon
:0
384 IB 78.592 ( 72.503)
SHOW KORKS

6) After clearing washing and on it, the hot—tip zinc—roated carbon steel sheet of plating ing weight 120 g/m2 of 04mm of the method—of-application (2) exemples 12-22 and the

Viwwwhipdlinpit.gojp/ogi-bit/fran webjcajege

JP,2002~275842,A (DETAILED DESCRIPTION)

(4/17 水一次)

Co., Ltd. make, a polyester resin system coating, white) so that desiccation thickness may be set degrees Gin 40 seconds, and has the upper paint flim way oreated. About these test color oards, thickness might be set to 0.3 micrometers in the above-mentioned surface treatment agent, and sectorids. Subsequently, each test color card which paints KP todor 1980 White (the Kansai Paint denaturation excivy system coating so that desicoation thickness may be set to 5 micrometers. to 15 micromaters, bakes on this primer cost on the conditions from which PMT becomes 215 performed. The test result is shown in the after mentioned table 3. Each trial was performed example 4 of a comparison – Choord Unichness and one side was painted so that deslocation the processing state was created on the conditions from which PMT (the highest attainment and a paint film is formed on the conditions from which PMT becomes 210 degrees 3 in 20 processing plats top ~~ KP color 8000 primer (the Kensal Paint Co., Ltd. make ~~) Paint a the adhesion of the upper paint film and a corresion resistance and damp-proof that were temperature of a steel date) becomes 100 degrees C in 10 seconds, subsequently, this addording to the following test method.

19118] Advestor of the upper costing. The blemish of 11 every direction each which reaches a base with a faile was put into the paint film side in a grid pattern, and 100 grids of 1mm angle were created. The following criteria estimated extoliation extent of the upper paint firm at the thrie of sticking calluphane adhesive tape in this squares section, and removing a tape in an at d in which 3-10 extenditions of the cupper paint line 1-2 extendions of the busper paint flow are accepted to be extellations of the upper paint film are not accepted to be at all are accepted ten or more exfoliations of the upper paint film are accepted.

prepared 47 banding section (part which carried out the paint film side outside, bent 180 degrees on both sides of four spacers of Q.4mm thickness, and was propessed) in the upper part of a test side surface part of a test color cord which were out in magnitude of 70x150mm and which have performed for 1000 hours. The following orderia estinated generating extent of the white rust in [0117] Corresion resistance. After carrying out the seal of the edge unduce part and the Heshsection, and bilster generating extent of the general section (center section without processing 4T banding section in the point plate after a trial. The blister width of face of the cross-cut the upper paint film, the sait spray test specified to JISZ2311 about the paint plate which color card, and prepared, the cross-cut section in the lower part of a test color card was

(Blister generaling extent of the general section)

accepted slightly .....d. in which generating of a remarkable blister is socopted .... generating of a at it in which generaling of a blister is not accepted --- or in which generating of a blister is remarkable blister is accepted

Blister width of face of the cross-out section)

and the single-sided blister width of face from disross cut, are ( the single-sided blister width of a. For less than 2mm and the single-sided water width of face from cicross out, less than 5mm face from a pross but / lass than from and the single-sided blister width of face from bioross quit.] Since or more at Lines or more in lines or more.

[47] Generating extent of the white rust in the bending section]

a, b in which generating of white hist is not accepted ! slightly, generating and diwhite rust are quite remarkable and generating and crebite cust are generated by while rust.

surface part and fleshriside surface part of a test unforcerd which have the upper peint film. It is 1888 fours on the conditions whose relative hundrighy the temperature in a hundry resistance 38. K5400 The lumidity resistance test was performed according to 9.2.2. Test time usuad be [0118] Moisture resistance, About the test color card which carried out the seal of the edge test machine box is 45 degrees C. and is 95 ~ 100%. The following criteria estimated blister generating extent of the paint film of the test color card after a trial.

accepted slightly … 4. in which generating of a remarkable birster is accepted … generating of a at to in which generating of a blister is not accepted "" of in which generating of a blister is remarkable blister is accepted.

http://wwwh.pdhnprt.go.jp/cgr-bm/tran.web\_eg\_ejje

2007/11/12

30

			×	3	×	35	0		25	*		*	0	٥	25	æ
		47111178	2		ď	25	.0	21	۵	G	.c	æ	ęç	2	a	0
	(	20人が決略!	ŭ	2	70	S	x	:0	.43	324	to	۵	s	Ş	v	3
<b>多杂方法</b> (2)		1.88		6	æ	ď	o		æ	n	œ	o:	יי	٥	ю	et
	1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	0.880	-	æ	-15	a	æ	8	8	0	42	ø	i?	۵	υ	0
	10000000000000000000000000000000000000	02		es es	233	\$	න න	88	23	88	6. 6.	\$10	213	£	ç.ç	¥3
	ingerer		3 8 88	3	7	9	ري چ	( ) ( ) ( )	38	2. C)	0 0 0 0 0 0	₹1 38	22%	¥ %	10 35	₩ ₩

desingsthen thickness might be set to 30 micrometers, and it could be burned for 30 minutes versture of a steel plate) becomes 100 degrees C in 15 seconds, Sarious kuron #1000 White ing weight 20 g/m² of one side After claining washing. The surface treatment againt shown e above-mentioned table 1 on it is painted so that designation thickness may be set to 0.3 Kansai Paint Op., Ltd. make, heat-ruichig mald acryllo resin poating, white) was painted so oneters. After being burned on the conditions from which PMT (the Highest attainment sarison - 9 board thickness. The effectivitie sinc-coated carbon steel sheet of pisting 0] Ofmm of the method-of-application (3) examples 23-33 and the example 7 of a 19 degrees C, and each test color card was greated.

examined. The test result is shown in the aftermentioned table 4. The trial was performed 1) About each obtained test color card, corroxien resistance and adhesion of a paint film rding to the following test method.

ted. The following orderia estimated exfoliation extent of the upper paint film at the time of in which 3" (Dexhibitions of the crusper paint film 1"2 exfoliations of the bupper paint film a knife was put into the paint film side in a grid pattern, and 100 golds of train angle were 2) Adhesion of a paint film. The blemish of 11 every direction each which reaches a base ing cellophane adhesive tape in this squares section, and removing a tape in an instant. scoepted to be exfoliations of the upper paint tim are not accepted to be at all are pled I sen or more exfoliations of the upper paint film are accepted.

Hed to 22371 was performed till 240 hours and the following criteria estimated extent of the of the general paint film section, and extent of blistering of the cross-out section, the paint see part and flesh-side surface part of a test coder card, it is JIS. While the selt spray test 3) Corresion resistance. To the test color card which carried out the seal of the edge extellation width (neit) after removing the cross-cut seation on a tape was indicated. te rust generating extent of the general soction)

in which generating of white rust is not accepted : for generating extent of less than 10% and de nut, generating extent of lass than 50% and evidite nut is [ generating extent of white / generating extent of less than 5% of paint film area, and cushike rust / area / 5% or more

paint film.] 50% or more of paint film area in 10% or more of paint film area

ter width of face of the cross-rout section?

the single-sided blister widh of face from doross out are { the single-sided blister width of in less than Imm and the single-sided blister width of face from cignoss cut, less than Sam from a cross cut / less than Inna and the single-sided blister width of face from baross Singui or more at Iran or more in time or more.

(4.5)

2002/11/12

JP.//302-275642,A (DETAILED DESCRIPTION)

18/17 Am

		350														
		202,554 88 / 7-5.3	2.000	2.0	93	20.7	હ્યું? જો	(3)	83	3.0	30	5.5	<u>?</u>	8.01	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	0
	100 AS (50	908.858.88	æ	.52	ĸ	۰	n	e:	q	.23	e:	۵	ю	-15	٥	· ·
\$4.7 kg (3)		(9) (A)	æ	ф	ю	×	-50	ю	×	ď	ю	89	ĸ	93	٥	
e e	C **	27 83 83	10	N	et	*	oc.	it	đ	23	~	**	8	9	:0	v
	下來影響網	ું	is.	2.5	83	Š	:0: (2)	 60	ွဲ့	"? śō	:::	\$ 3.6	333	194	2	Ω
	••••		X 10 0 12 3	× 8680.4	<b>米安全20</b>	のの事業が	X88X27	* 16.9128	\$ 50 Sec. 20	×€€0000	38 FE SE 2 1	X188932	X8883	288333	2868	0800

following test method, various trials were performed about the obtained test color card. The test desiscation thickness neay be set to 0.3 adorometers. Ephandt 1009 (Japan epoxy resin company the test celor card was obtained. 240 degrees C and drying-furnace secret communication fault. mska …") after baing burned on the conditions which serve as PMT 190 degree C in 15 seconds Pitachi Otemical Co., Ltd. make, phenol resin) 20 section and the phospheric-sold 0.4 section inside of the hat-air-diving furnace of a canveyor conveyance type was passed, it baked, and The Displienol A mold epoxy resin, weight-per-epoxy-equivalent, 3,500, and number-exeragemolecular-resignt 3,750 80 section. The clear posting which consists of the HITANORU 4020. was painted by the roll coater so that dry paint firm weight might serve as 120 mg/cm2, the [0125] To #5102 stuminum plate with the method-of-application (4) examples 34-44 and an time amount made [PMT] printing conditions the conditions for 20 seconds. Based on the surface treatment agent shown is the above-mentioned table I on it is painted so that example [ of a companion / 10 ] - a 12 trickness of 0.21mm, after cleaning washing. result is shown in the after-mentioned table 5.

points at the time of passing the electrical patential difference of V for 8 seconds was massured dropped the spindle of iron with an even thickness of this from height of Scon, having bent and plate with a thickness of O.Som between the bending sections of the text.color card used as 2 19128) Test-method warksbillty; Using a special gaby chip box mold E. I. du Pent de Memaura impact test machine, the one lower part is installed in a tester on both sides of an aluminam chip boxes so that a paint film side may become outside. After the contact surface's having giving an impact to the section, the current value (mA) of 2mm width of face of 6,5 bending to the bending point, and the following criteria estimated.

C. for less than 1.0mA and expourent value, less than 5.0mA and xourrent value are [ a corrent value / fess than 0.5m.A and Occurrent value ] 5.0m.A or more at 1.0m.A or more in 8.0m.A or

of a test color card using the \*\*\*\* press machine it winds and lasters to the boiler barrel filled 0127) Processing section corrogion resistance it the can top which performed war processing having been immersed in contents in the 50-dayree C intarior of a room, the can was cleared. and the sait 2 seption in the delonized mater 100 section. After the paint film side of this test up with the water solution which deserved the malic-acid 2 section, the chic-acid 2 section, cofor card by which \*\*\*\*\* processing was carried out stured for five days in the condition of the condition of a can ten was observed and the following criteria estimated.

O although cost is not secepted in Clean top abnormalities are not accepted to be to ear top. rust is remarkably accepted in year top rust is accepted to be to \*\*.can top \*\*\*\*\*\*\*\* or change is accepted to be for a while.

performed to the test color card like the case where processing section corresion resistance is [0128] Film ["princf"] remainder nature (feather ["proof"] ring nature); \*\*\*\* processing was evaluated appring was carried out so that opening of that lid might be pulled up up in the

Richar of having turned this can too ebuilition underwater [100-degree C.] and having turned saint film side down after immersion for 10 minutes, and the following criteria estimated the liation width of face of the paint film from an upon and.

or less than O'Smin and the maximum exicitation width of face of \*\* paint film less than in and the maximum exicitation width of face of x-paint film are if the maximum exicitation of a confidence of a paint film / less then 0 2mm and the maximum exicitation with of face of

int film ] (Omm or more at O.Smm or more in O.Smm or more. §] Retort ["proof"] millumess nature. The following criteria estimated the millioness condition paint film of it having been immersed in Verter and baving processed the test color card for inutes at 125 degrees C in the autoplave.

— O in which mikiness is not accepted at all — \*\*. In which mikiness is accepted very ty — x in which mikiness is not accepted for a while — milioness is accepted remarkaby. Of Health nature: It put into the bottle mode from healthresiting glass, and it covered, assuring was performed for 30 minutes at 125 degrees C in the authoriave, and health nature evaluated by the rate that the amount of the tap water which carried out activated carbon innert of the tap water which carried out activated carbon free painting area of lon of a text color card is set to one of, based on the consumption of potessium permanganate accounting to the method of examining the Food Sanitation publication chact the contents liquid after processing.

or I ppin or more less than 3 ppin and \*\*consumption, 3 ppin or more less than 10 ppin and issumption are (consumption / less than 1 ppin and Occasionistic). If 8 ppin is more if Adhesive property, What the righn lim was put (what ), this was heated (what ) for 60 and is 200 degrees. C. and it pressumed (what ) for 30 seconds at 200 degrees. C. and it pressumed (what ) for 30 seconds at 200 degrees. C and it pressumed (what ) for 30 seconds at 200 degrees. C after and carried cut welding of the righn to both paint films by making the paint film side of fine color card (150x5nm) of two sheets into a covering side was used as the test piece. Next, T I peal strength of this test piece was measured using the tension taster (Shimatu autograph 500A) on with a 200mm temperature [in tension rate / a part for /and temperature of 20 east C] conditions. The following criteria estimated 5 times of the averages.

t is Skg / less than Smm, and \*\* lkg / Sinm or more in Skg / Smm or more, and O.Skg / Smm are, and they are Skg / less then Smm, and x.Rg / less than Smm.

F F 77

	1 10 10 10 10 10 11	加工作	3-1	26.83.83	467.52	0.3. 8.	200
			(1) (2) (2) (3)	24 27	\$ (1)		
	18	0		0	0	0	
23	28	Ç.	0	8	0		KC
100	3.3	100	O	0	Š,	0	C
200	Š	0	Ö		P	O	0
90	68		0	0	0	O	୍
90	335		0	۹	C	Ş	c
Ų	23	$\circ$	(3)	O	0	and the same	Section of the section of
2	800	Ö	0	0	0		
~	88		0	O	C	0	i di
6	GE S	3		Ö	23		
9.43	S:3	ं	3		0	٥	0
<u>.</u>	H3	0	0	4	5	man Division	×
	142	4	2	S		Ö	
	17.7		- Commission	2	2.0		X

nstation dune.]